

# **Polykondensierte Aromaten (PAKs) durch Hochtemperatur-Umlagerungen von Arylacetylenen**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr.rer.nat.)  
genehmigte  
Dissertation

von Christian Doll  
aus Wolfenbüttel

1. Referent: Prof. Dr. H. Hopf  
2. Referent: Prof. Dr. W. Grahn  
eingereicht am: 06.09.1999  
mündliche Prüfung (Disputation) am: 15.12.1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1996 bis März 1999 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Prof. Dr. H. Hopf angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Hopf danke ich für die Themenstellung, für die stete Unterstützung der Arbeit sowie den gewährten Freiraum zur eigenständigen Gestaltung des Themas.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	1
<b>2 Ergebnisse</b>	7
2.1 Synthesen und Pyrolysen	7
2.1.1 Synthese von 2,2'-Diethinylbiphenyl ( <b>43</b> )	7
2.1.2 Pyrolyse von <b>43</b> (Versuch 6)	8
2.1.3 Synthese von	
<i>E,E</i> -Bis-2,2'-(2-bromvinyl)-1,1'-binaphthyl ( <b>58</b> )	11
2.1.4 Pyrolyse von <b>58</b> (Versuch 12)	12
2.1.5 Synthese von	
2,2',6,6'-Tetrakis-(bromvinyl)-1,1'-biphenyl ( <b>65</b> )	14
2.1.6 Pyrolyse von <b>65</b> (Versuch 16)	15
2.1.7 Synthese von 2,2',6,6'-Tetraethinyl-1,1'-biphenyl ( <b>66</b> )	16
2.1.8 Pyrolyse von <b>66</b> (Versuch 18)	17
2.1.9 Synthese von 2,6-Diethinyl-1,1'-biphenyl ( <b>81</b> )	19
2.1.10 Pyrolyse von <b>81</b> (Versuch 24)	20
2.1.11 Synthese von 2',2''-Bis-(bromvinyl)- <i>m</i> -terphenyl	
( <b>92</b> ) (Isomeren-Gemisch)	22
2.1.12 Pyrolyse von <b>92</b> (Versuch 29)	23
2.1.13 Synthese von	
1,3-Bis-(2-(( <i>E</i> )-2-bromvinyl)-naphth-(1)-yl)-benzol ( <b>104</b> )	24
2.1.14 Pyrolyse von <b>104</b> (Versuch 33)	25
2.1.15 Synthese von 1,8-Bis-(1-chlorvinyl)-anthracen	
( <b>107</b> )	25
2.1.16 Pyrolyse von <b>107</b> (Versuch 36)	26
2.1.17 Versuch der Synthese von	
2-(2-Ethinylphenyl)-pyridin ( <b>119</b> ), Synthese von	
Bis-(pyrido[2,1- <i>a</i> ]isoindol-(6)-yl)-methan ( <b>118</b> )	27
2.1.18 Versuch der Synthese von	
2-(2-Phenylethinylphenyl)-pyridin ( <b>143</b> )	35
2.1.19 Synthese von 4-(2-Ethinylphenyl)-pyridin ( <b>149</b> )	37
2.1.20 Pyrolyse von <b>149</b> (Versuch 53)	37
2.1.21 Synthese von 3-(2-Ethinylphenyl)-pyridin ( <b>159</b> )	40
2.1.22 Pyrolyse von <b>159</b> (Versuch 56)	41
2.1.23 Synthese von 2-Phenyl-3-ethinyl-pyridin ( <b>174</b> )	43
2.1.24 Pyrolyse von <b>174</b> (Versuch 59)	44
2.1.25 Versuch der Synthese von	
2-(2-Ethinylphenyl)-chinolin ( <b>180</b> )	46
2.2 Zusammenfassung	48

<b>3 Experimenteller Teil</b>	51
3.1 Allgemeine Arbeitstechniken	51
3.2 Beschreibung der Versuche	53
3.2.1 Diphensäuredimethylester ( <b>39</b> ) - Versuch 1	53
3.2.2 2,2'-Bis-(hydroxymethyl)-1,1'-biphenyl ( <b>40</b> ) - Versuch 2	53
3.2.3 2,2'-Bis-(brommethyl)-1,1'-biphenyl ( <b>41</b> ) - Versuch 3	54
3.2.4 2,2'-Divinyl-1,1'-biphenyl ( <b>42</b> ) - Versuch 4	55
3.2.5 2,2'-Diethinyl-1,1'-biphenyl ( <b>43</b> ) - Versuch 5	56
3.2.6 Pyrolyse von <b>43</b> - Versuch 6	56
3.2.7 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl ( <b>54</b> ) - Versuch 7	57
3.2.8 2,2'-Bis-(dibrommethyl)-1,1'-binaphthyl ( <b>55</b> ) - Versuch 8	58
3.2.9 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbaldehyd ( <b>56</b> ) - Versuch 9	59
3.2.10 2,2'-Divinyl-1,1'-binaphthyl ( <b>57</b> ) - Versuch 10	60
3.2.11 <i>E,E</i> -Bis-2,2'-(2-bromvinyl)-1,1'-binaphthyl ( <b>58</b> ) - Versuch 11	61
3.2.12 Pyrolyse von <b>58</b> - Versuch 12	63
3.2.13 Biphenyl-2,2',6,6'-tetracarbaldehyd ( <b>63</b> ) - Versuch 13	63
3.2.14 2,2',6,6'-Tetravinyl-biphenyl ( <b>64</b> ) - Versuch 14	64
3.2.15 2,6,2',6'-Tetrakis-(bromvinyl)-1,1'-biphenyl ( <b>65</b> ) - Versuch 15	65
3.2.16 Pyrolyse von <b>65</b> - Versuch 16	67
3.2.17 2,2',6,6'-Tetraethinyl-biphenyl ( <b>66</b> ) - Versuch 17	67
3.2.18 Pyrolyse von <b>66</b> - Versuch 18	68
3.2.19 2-Iod-1,3-dimethoxybenzol ( <b>77</b> ) - Versuch 19	69
3.2.20 2,6-Dimethoxybiphenyl ( <b>78</b> ) - Versuch 20	70
3.2.21 2,6-Dihydroxybiphenyl ( <b>79</b> ) - Versuch 21	70
3.2.22 2,6-Bis-(trifluormethylsulfoxy)-biphenyl ( <b>80</b> ) - Versuch 22	71
3.2.23 2,6-Diethinylbiphenyl ( <b>81</b> ) - Versuch 23	72
3.2.24 Pyrolyse von <b>81</b> - Versuch 24	74
3.2.25 2',2''-Dimethyl- <i>m</i> -terphenyl ( <b>89</b> ) - Versuch 25	75
3.2.26 2',2''-Diformyl- <i>m</i> -terphenyl ( <b>90</b> ) - Versuch 26	76
3.2.27 2',2''-Divinyl- <i>m</i> -terphenyl ( <b>91</b> ) - Versuch 27	78
3.2.28 2',2''-Bis-(bromvinyl)- <i>m</i> -terphenyl (Isomeren-Gemisch) ( <b>92</b> ) - Versuch 28	79
3.2.29 Pyrolyse von <b>92</b> - Versuch 29	80
3.2.30 1,3-Bis-(2-methyl-naphth-(1)-yl)-benzol ( <b>102</b> ) - Versuch 30	82

3.2.31 1,3-Bis-(2-vinyl-naphth-(1)-yl)-benzol ( <b>103</b> ) - Versuch 31 .....	83
3.2.32 1,3-Bis-(2-((E)-2-bromvinyl)-naphth-(1)-yl)-benzol ( <b>104</b> ) - Versuch 32 .....	85
3.2.33 Pyrolyse von <b>104</b> - Versuch 33 .....	86
3.2.34 1,8-Dichloranthracen ( <b>106</b> ) - Versuch 34 .....	86
3.2.35 1,8-Bis-(1-chlorvinyl)-anthracen ( <b>107</b> ) - Versuch 35 .....	87
3.2.36 Pyrolyse von <b>107</b> - Versuch 36 .....	88
3.2.37 2-Tributylstannyl-pyridin ( <b>114</b> ) - Versuch 37 .....	89
3.2.38 2-(2-Chlorphenyl)-pyridin ( <b>116</b> ) - Versuch 38 .....	90
3.2.39 2-(2-Trimethylsilylethynylphenyl)-pyridin ( <b>117</b> ), Synthese aus <b>116</b> - Versuch 39 .....	91
3.2.40 2-(2-Methoxyphenyl)-pyridin ( <b>132</b> ) und 4-(2-Methoxyphenyl)-pyridin ( <b>133</b> ) - Versuch 40 .....	92
3.2.41 Versuch der Synthese von <b>132</b> durch KUMADA-Kupplung, Synthese von 2-(2-(2-Methoxyphenyl)-phenyl)-pyridin ( <b>138</b> ) - Versuch 41 .....	93
3.2.42 2-(2-Hydroxyphenyl)-pyridin ( <b>134</b> ) - Versuch 42 .....	94
3.2.43 2-(2-Trifluormethylsulfoxyphenyl)-pyridin ( <b>135</b> ) - Versuch 43 .....	95
3.2.44 2-(2-Trimethylsilylethynylphenyl)-pyridin ( <b>117</b> ) - Versuch 44 .....	96
3.2.45 Versuch der Synthese von 2-(2-Ethynylphenyl)-pyridin ( <b>119</b> ), Synthese von Bis-(pyrido[2,1- <i>a</i> ]isoindol-(6)-yl)-methan ( <b>118</b> ) - Versuch 45 .....	98
3.2.46 2-(2-Methylphenyl)-pyridin ( <b>139</b> ) - Versuch 46 .....	99
3.2.47 2-Pyrid-(2-yl)-benzoesäuremethylester ( <b>140</b> ) - Versuch 47 .....	100
3.2.48 2-Pyrid-(2-yl)-N-methoxy-N-methyl-benzamid ( <b>141</b> ) - Versuch 48 .....	101
3.2.49 2-(2-Benzoylphenyl)-pyridin ( <b>142</b> ) - Versuch 49 .....	102
3.2.50 Versuch der Darstellung von 2-(2-Phenylethynylphenyl)-pyridin ( <b>143</b> ) - Versuch 50 .....	103
3.2.51 4-(2-Triisopropylsilylethynylphenyl)-pyridin ( <b>148</b> ) - Versuch 51 .....	103
3.2.52 4-(2-Ethynylphenyl)-pyridin ( <b>149</b> ) - Versuch 52 .....	105
3.2.53 Pyrolyse von <b>149</b> - Versuch 53 .....	106
3.2.54 3-(2-Chlorphenyl)-pyridin ( <b>158</b> ) - Versuch 54 .....	107
3.2.55 3-(2-Ethynylphenyl)-pyridin ( <b>159</b> ) - Versuch 55 .....	108

3.2.56 Pyrolyse von <b>159</b> - Versuch 56 .....	109
3.2.57 2-Chlor-3-iod-pyridin ( <b>172</b> ) - Versuch 57 .....	112
3.2.58 2-Chlor-3-trimethylsilylethynyl-pyridin ( <b>173</b> ) - Versuch 58 .....	113
3.2.59 2-Phenyl-3-ethynyl-pyridin ( <b>174</b> ) - Versuch 59 .....	114
3.2.60 Pyrolyse von <b>174</b> - Versuch 60 .....	115
3.2.61 2-(2-Hydroxyphenyl)-chinolin ( <b>183</b> ) - Versuch 61 .....	116
3.2.62 2-(2-Trifluormethylsulfoxyphenyl)-chinolin ( <b>184</b> ) - Versuch 62 .....	117
3.2.63 2-(2-Triisopropylsilylethynylphenyl)-chinolin ( <b>185</b> ) - Versuch 63 .....	119
3.2.64 2-(2-Trimethylsilylethynylphenyl)-chinolin ( <b>186</b> ) - Versuch 64 .....	120
3.2.65 Versuch der Darstellung von <b>180</b> aus <b>185</b> - Versuch 65 .....	121
3.2.66 Versuch der Darstellung von <b>180</b> aus <b>186</b> - Versuch 66 .....	121
<b>4 Anhang</b> .....	122
4.1 Röntgenstrukturanalytische Daten .....	122
4.1.1 Strukturdaten von <b>58</b> : .....	122
4.1.2 Strukturdaten von <b>63</b> : .....	123
4.1.3 Strukturdaten von <b>66</b> : .....	125
4.1.4 Strukturdaten von <b>118</b> : .....	126
<b>5 Literaturverzeichnis</b> .....	128

# 1 Einleitung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) sind aus vielerlei Gründen von Interesse. In der Industrie werden PAKs vor allem für die Farbstoffproduktion und für die Herstellung technischer Ruße (Autoreifen) benötigt. Für die Umweltanalytik sind die PAKs von Bedeutung, weil sie sich stets bei Prozessen unvollständiger Verbrennung (z.B. Dieselmotor, Zigarettenrauch) bilden und viele ihrer Vertreter als cancerogen erkannt wurden. Die am häufigsten in der Umwelt vorkommenden PAKs sind in Abb. 1 dargestellt [1].

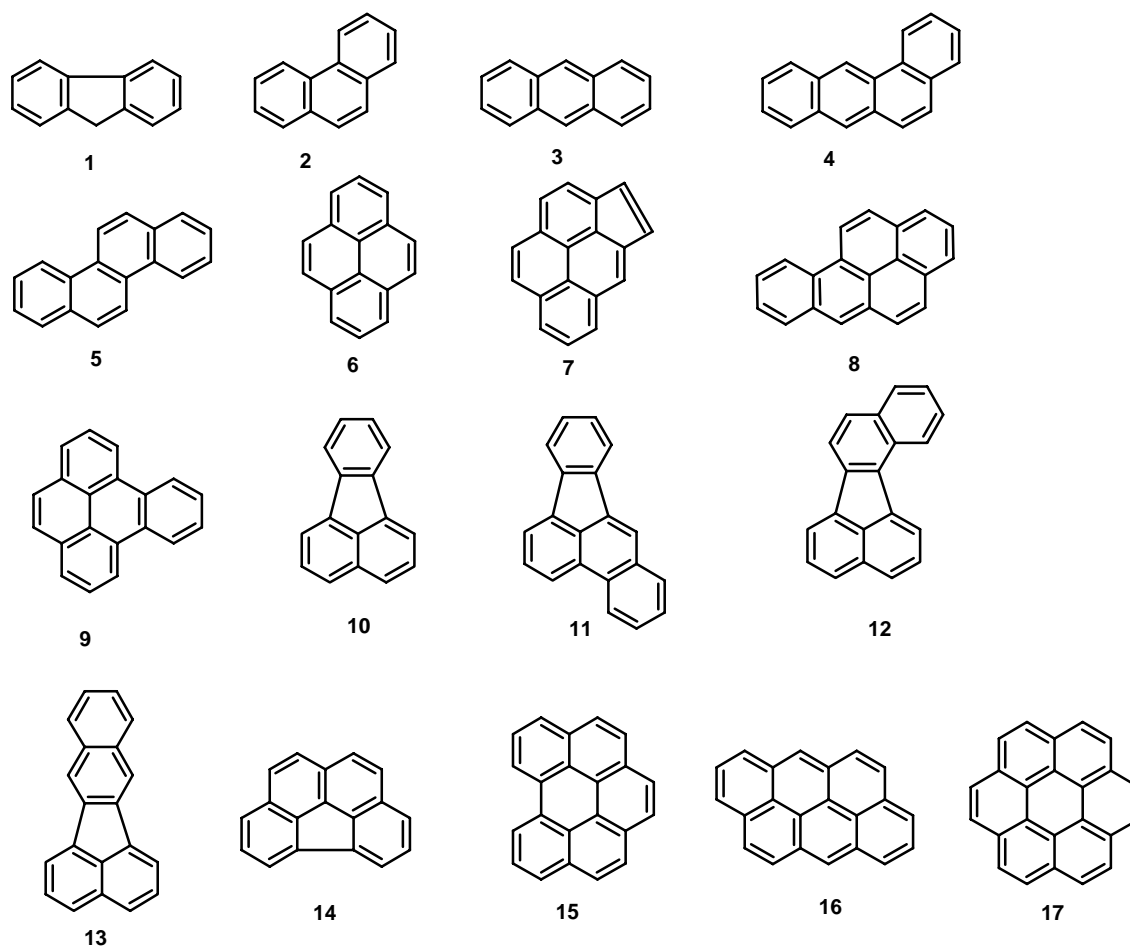


Abb. 1: Die 17 am häufigsten in der Umwelt gefundenen PAKs

- |                    |                        |                          |
|--------------------|------------------------|--------------------------|
| 1 Fluoren          | 7 Cyclopenta[cd]pyren  | 13 Benzo[k]fluoranthen   |
| 2 Phenanthren      | 8 Benzo[a]pyren        | 14 Benzo[ghi]fluoranthen |
| 3 Anthracen        | 9 Benzo[e]pyren        | 15 Benzo[ghi]perylen     |
| 4 Benz[a]anthracen | 10 Fluoranthen         | 16 Anthanthren           |
| 5 Chrysen          | 11 Benzo[b]fluoranthen | 17 Coronen               |
| 6 Pyren            | 12 Benzo[j]fluoranthen |                          |



Aus dem ubiquitären Vorkommen dieser Substanzen ergibt sich ein Interesse an den Bildungsmechanismen der aromatischen Systeme unter Hochtemperaturbedingungen. Gleichzeitig werden leistungsfähige Synthesemethoden für PAKs benötigt, damit diese in reiner Form als Referenzsubstanzen für die Umweltanalytik sowie für die Erforschung der Cancerogenese zur Verfügung stehen. Für den Aufbau polycyclischer Aromaten sind Cyclisierungen von besonderer Wichtigkeit. Als präparativ besonders nützlich haben sich dabei die Photocyclisierung von Stilbenderivaten sowie die intramolekulare Scholl-Reaktion erwiesen. In neuerer Zeit kamen auch Cyclisierungen unter den Bedingungen der Vakuum-Pyrolyse hinzu. Dabei erwiesen sich Alkine als besonders nützliche Vorläufer, wie beispielsweise die Synthese des Fulleren-Ausschnitts **19** aus dem Diacetylen **18** durch YAMAMOTO [2] zeigt (Abb. 2).

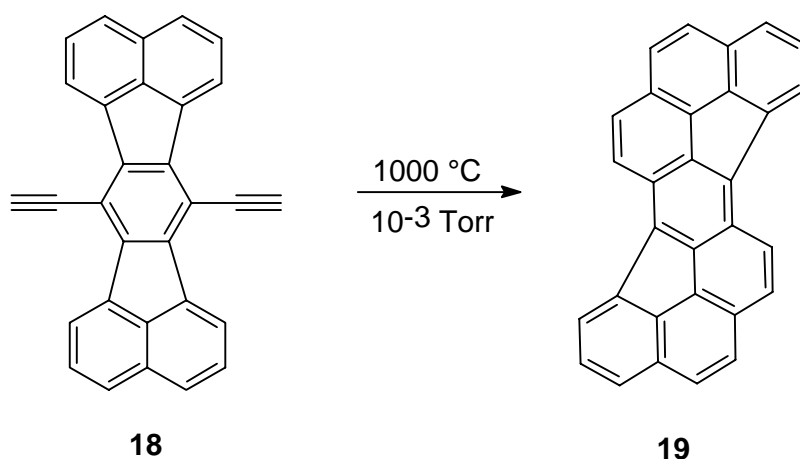


Abb. 2: Hochtemperatur-Synthese eines Fulleren-Ausschnitts nach YAMAMOTO.

Durch Hochtemperatur-Cyclisierung wurden hier zwei Sechsringe gebildet. Aromatische Alkine werden auch häufig zur Darstellung von Aromaten mit Fünfringen genutzt. Ein Beispiel dafür ist die Synthese von Cyclopenta[*cd*]pyren (**7**) von JENNESKENS und WIERSUM [3], eine Reaktion die über **21** als Intermediat abläuft.

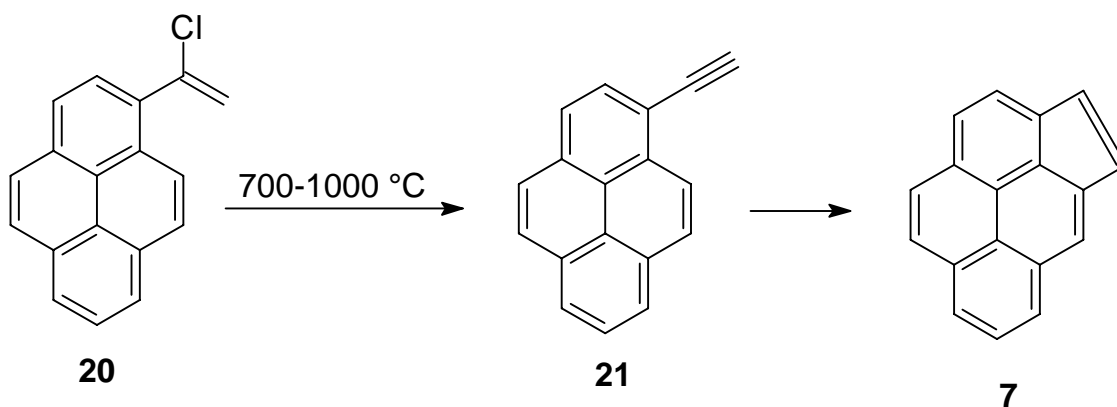


Abb. 3: Synthese von Cyclopenta[cd]pyren (**7**) nach JENNESKENS und WIERSUM

Die ersten Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten von Arylacetylenen wurden in den 70er Jahren von R.F.C. BROWN durchgeführt. Bei der Pyrolyse von 2-Ethynylbiphenyl (**22**) fand er dabei neben 72 % Phenanthren (**2**) (72 %) auch 28 % 1,2-Benzazulen (**23**) (s. Abb. 4) [4].

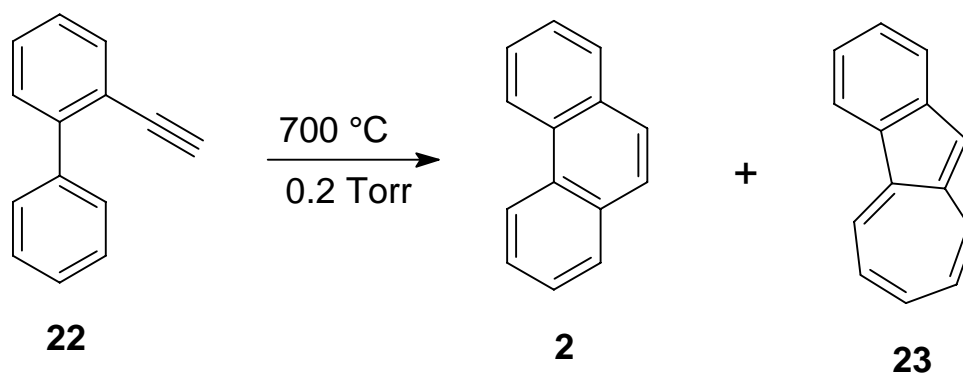


Abb. 4: Verlauf der Pyrolyse von 2-Ethynylbiphenyl (**22**) nach BROWN

Die Bildung von 1,2-Benzazulen erklärte BROWN mit dem Auftreten eines Vinylidencarbens, das anschließend eine [2+1]-Cycloaddition eingeht zu dem stark gespannten Polycyclus **25**, der sich im Schlußschritt zu **23** stabilisiert (s. Abb. 5).

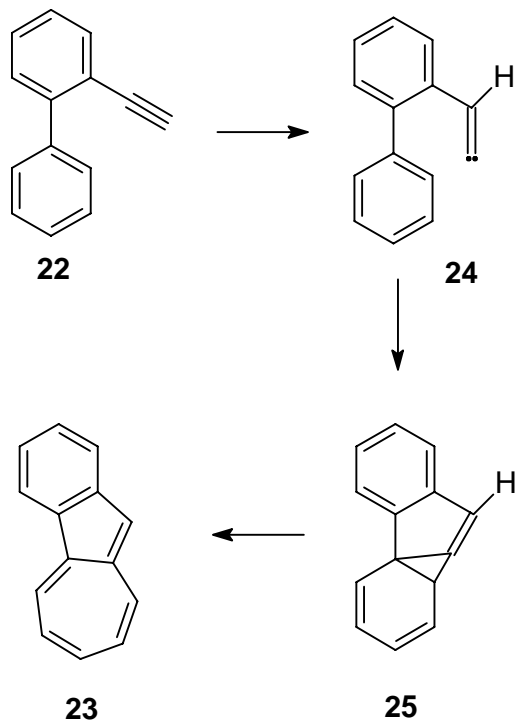


Abb. 5: Bildung von **23** über ein Vinylidencarben

Die thermische Bildung von Sechsringen aus Substanzen mit 1,3-Hexadien-5-in-Struktur kann dabei nicht nur über Vinylidencarbene sondern auch über Isobenzol-Zwischenstufen (1,2,4-Cyclohexatriene) verlaufen. Dies konnte von HOPF und ZIMMERMANN [5] gezeigt werden. CHRISTL [6] gelang die naßchemische Erzeugung von Isobenzol (**32**), bzw. Isonaphthalin (**27**), die er durch Abfangreaktionen (z.B. mit Styrol (**28**)) nachweisen konnte (Abb. 6).

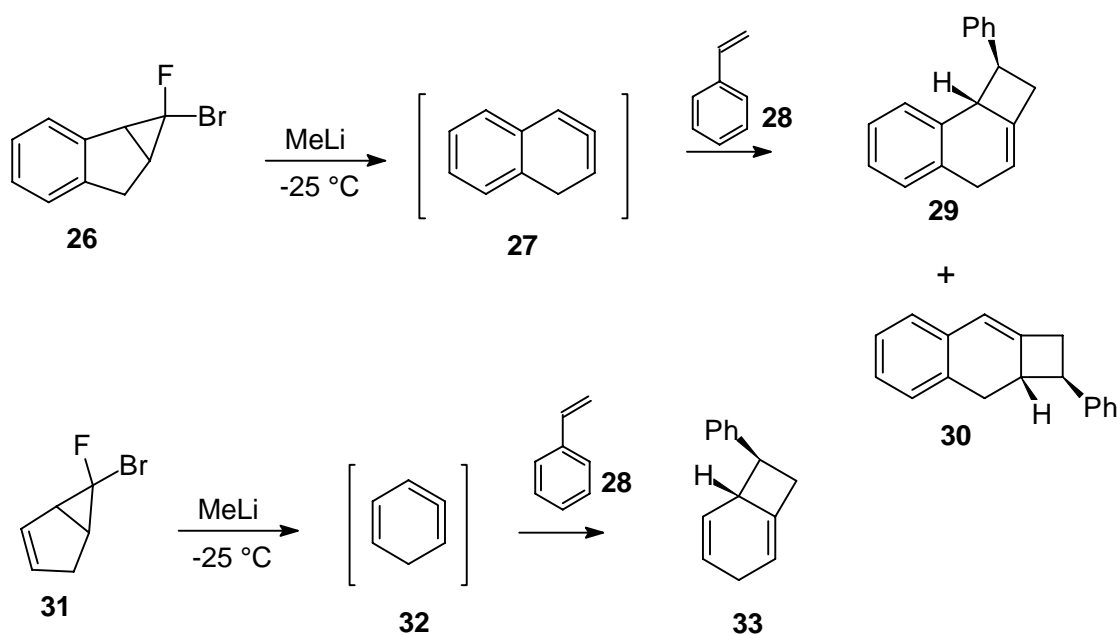


Abb. 6: Isobenzol- und Isonaphthalin-Erzeugung nach CHRISTL

Dabei stellen **27** und **32** hochgespannte cyclische Allene dar, die sich durch eine [2+2]-Cycloaddition mit Styrol stabilisieren. Die Hochtemperatur-Umlagerungen von Alkinen werden zwar bisher in erster Linie in der Synthese von Kohlenwasserstoffen genutzt, eine neuere Arbeit von OTSUBO [7] zeigt jedoch auch Anwendungen in der Synthese von Thiophen-Derivaten (s. Abb. 7).

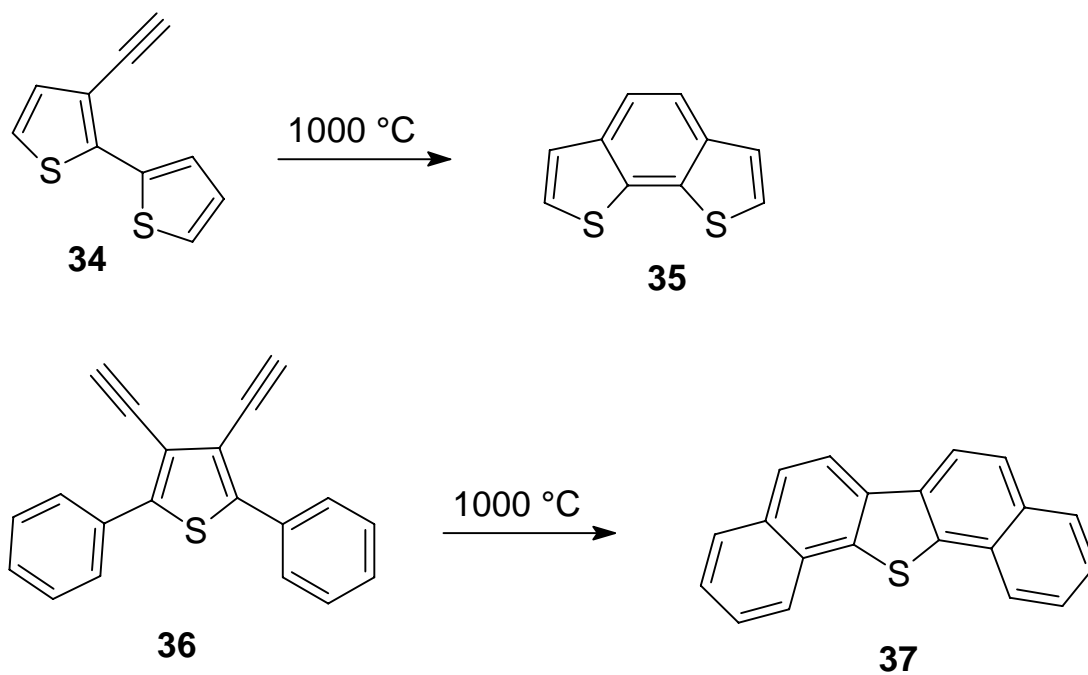


Abb. 7: Hochtemperatur-Synthese von Thiophen-Derivaten nach OTSUBO

Die Alkine **34** und **36** weisen beide 1,3-Hexadien-5-in-Einheiten auf, die unter den Bedingungen der Pyrolyse zu Sechsringen cyclisieren. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese sowie dem Hochtemperaturverhalten verschiedener aromatischer Alkine bzw. Halogenvinyl-Verbindungen ("maskierte" Alkine). Neben den Kohlenwasserstoffen wurden dabei auch N-Heterocyclen untersucht. Ziel war es in allen Fällen, das Synthesepotential der obigen Prozesse zu erweitern sowie Einblick in die Reaktionsmechanismen der Isomerisierungen zu erzielen.

## 2 Ergebnisse

### 2.1 Synthesen und Pyrolysen

#### 2.1.1 Synthese von 2,2'-Diethynylbiphenyl (**43**)

Bei der Synthese konnte im wesentlichen auf die Methode von STAAB [8] zurückgegriffen werden (s. Abb. 8). Die Gesamtausbeute über 5 Stufen betrug 20 %.

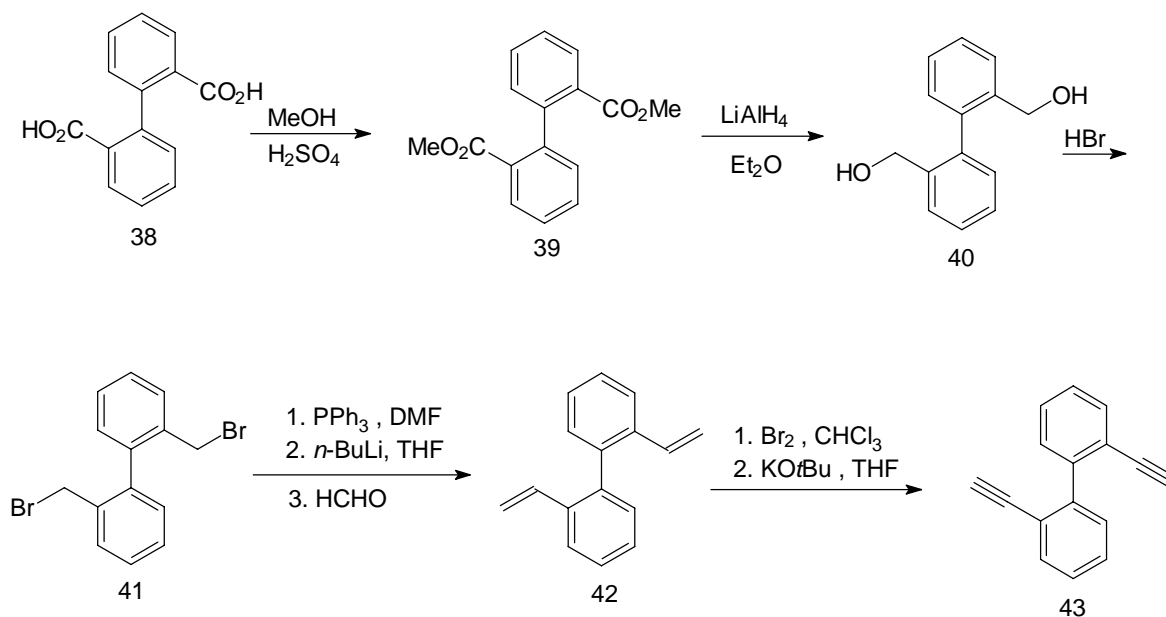


Abb. 8: Synthese von 2,2'-Diethynylbiphenyl (**43**)

Die kommerziell erhältliche Diphensäure (**38**) wird dabei in ihren Methylester **39** übergeführt. Dies gelingt in einer Ausbeute von 84 % (Versuch 1). Die Reduktion von **39** mit LiAlH<sub>4</sub> liefert den Dialkohol **40** in sehr guter Ausbeute von 92 % (Versuch 2). Die gleiche Ausbeute wird im nächsten Schritt erzielt, wo **40** durch Kochen mit konz. HBr in das Benzylbromid **41** übergeführt wird (Versuch 3). Die nachfolgende Sequenz (Überführung in das Bis-Phosphoniumsalz / Deprotonierung zum Diylid mit *n*-Butyllithium / WITTIG-Reaktion mit Formaldehyd) liefert das Diolefin **42** in einer Ausbeute von 60 % (Versuch 4). Zur Umwandlung der Doppel- in Dreifachbindungen wird zuerst Brom addiert und anschließend eine Eliminierung mit der nichtnucleophilen Base KO<sup>t</sup>Bu in THF durchgeführt (Versuch 5). Die nur mäßige Ausbeute von 46 % für diese Sequenz ist in erster Linie auf Verluste bei der

Reinigung von **43** zurückzuführen. Die spektroskopischen Daten von **43** findet man im Experimentellen Teil.

### 2.1.2 Pyrolyse von **43** (Versuch 6)

Die Pyrolyse bei 800 °C und 0.03 mbar liefert als Hauptprodukt Acephenanthrylen (**44**) (Ausbeute: 11 %). Das eigentlich als Hauptprodukt erwartete Pyren (**6**) ist ebenso wie Phenanthren (**2**) (durch Verlust einer C<sub>2</sub>-Einheit entstanden) nur in Spuren enthalten (Abb. 9).

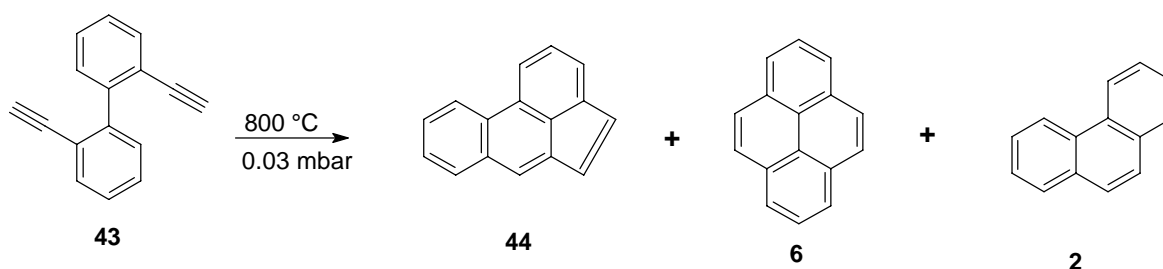


Abb. 9: Verlauf der Pyrolyse von **43**

Die Bildung von Acephenanthrylen (**44**) lässt sich über eine 8 $\pi$ -Elektronen-Cyclisierung mit anschließender 6 $\pi$ -Elektronen-Cyclisierung zu dem Cyclobutaphenanthren **46** erklären. Dieses reaktive Intermediat sollte unter Spaltung des Vierringes das Vinylidencarben **47** geben, das anschließend eine C-H-Insertion zum Fünfring eingeht (Abb. 10).

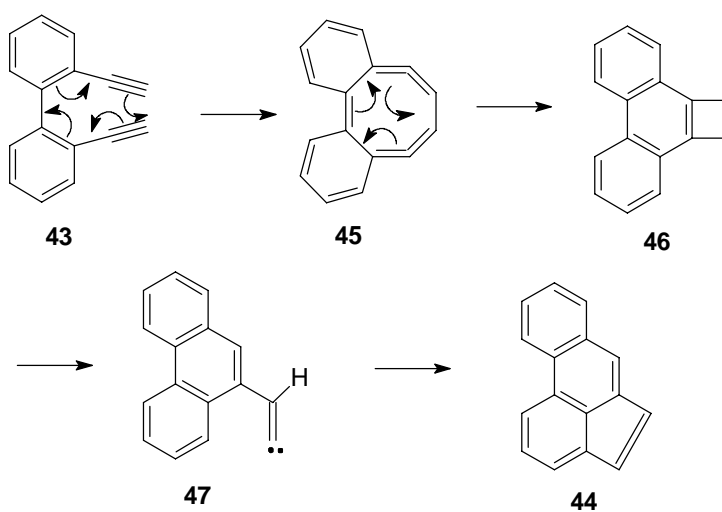


Abb. 10: Möglicher Mechanismus der Bildung von **44**

Pyren (**6**) hingegen dürfte über eine doppelte Sechsring-Cyclisierung entstanden sein, bei der eine Electrocyclisierung über eine Isobenzol-Zwischenstufe **50** oder auch eine C-H-Insertion eines Vinylidencarbens denkbar ist (Abb. 11).

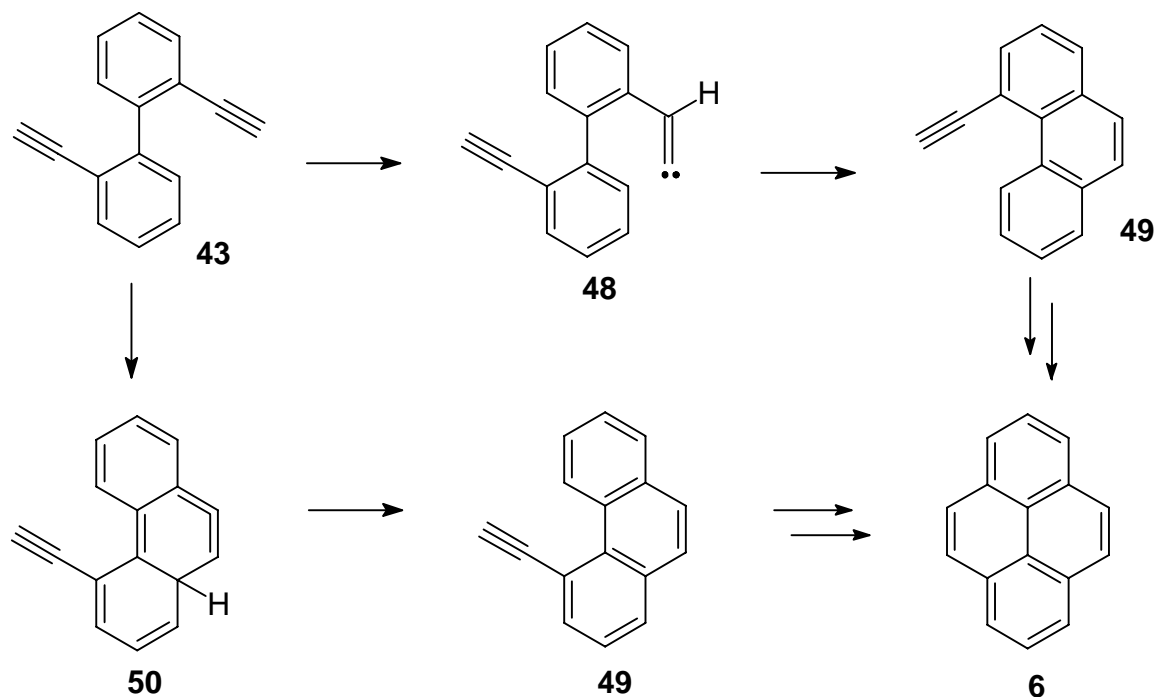


Abb. 11: Mögliche Mechanismen der Bildung von **6**

Zeitgleich erschien eine Arbeit von JENNESKENS [9], in der die Autoren zu ähnlichen Ergebnissen kommen und für die Bildung von Acephenanthrylen den gleichen Mechanismus vorschlagen. Für die Bildung von Acephenanthrylen und Phenanthren ist auch ein alternativer Mechanismus denkbar, der eine Isobenzol-Bildung als einleitenden Schritt hat (s. Abb. 12).



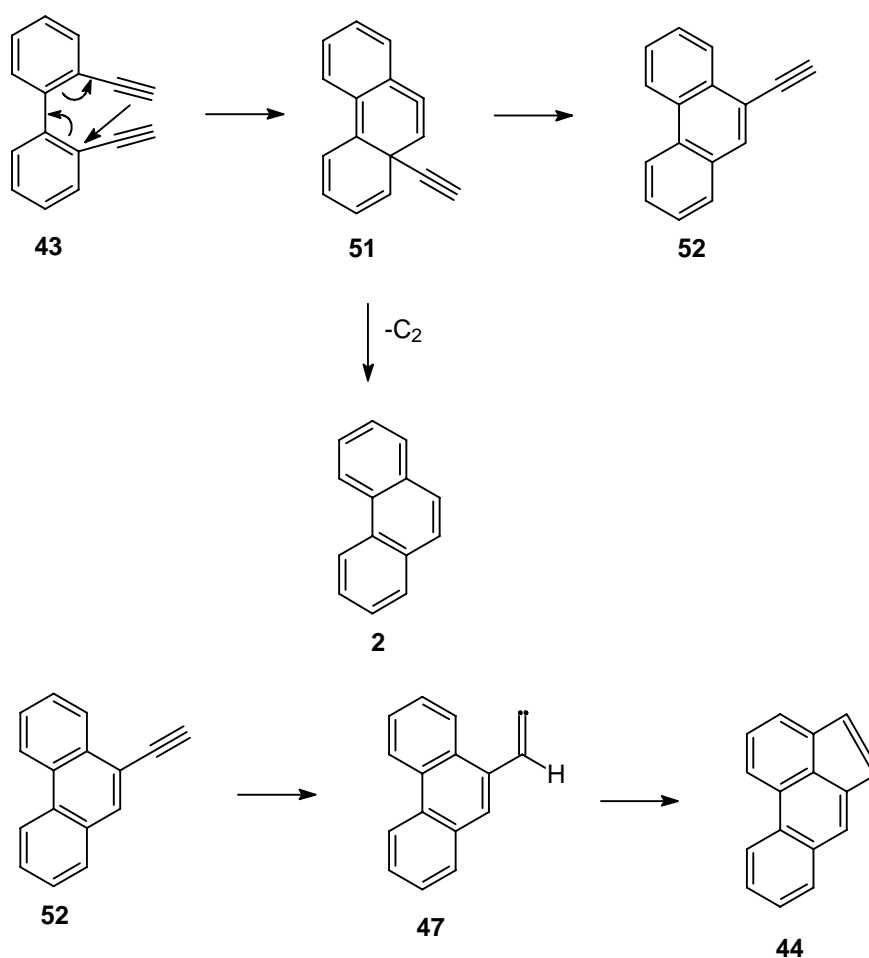


Abb. 12: Mechanismus der Bildung von **2** und **44** über die Isobenzol-Zwischenstufe **52**

Die Isobenzol-Zwischenstufe **51** kann dabei zur Bildung von Phenanthren (**2**) eine  $C_2$ -Einheit verlieren oder durch eine 1,3-Ethynyl-Verschiebung das 9-Ethynylphenanthren (**52**) bilden. Die Cyclisierung von **52** zu **44** unter Pyrolyse-Bedingungen wurde von JENNESKENS und WIERSUM [10] beobachtet.

### 2.1.3 Synthese von E,E-Bis-2,2'-(2-bromvinyl)-1,1'-binaphthyl (**58**)

Die Synthese von **58** ist in Abb. 13 dargestellt.

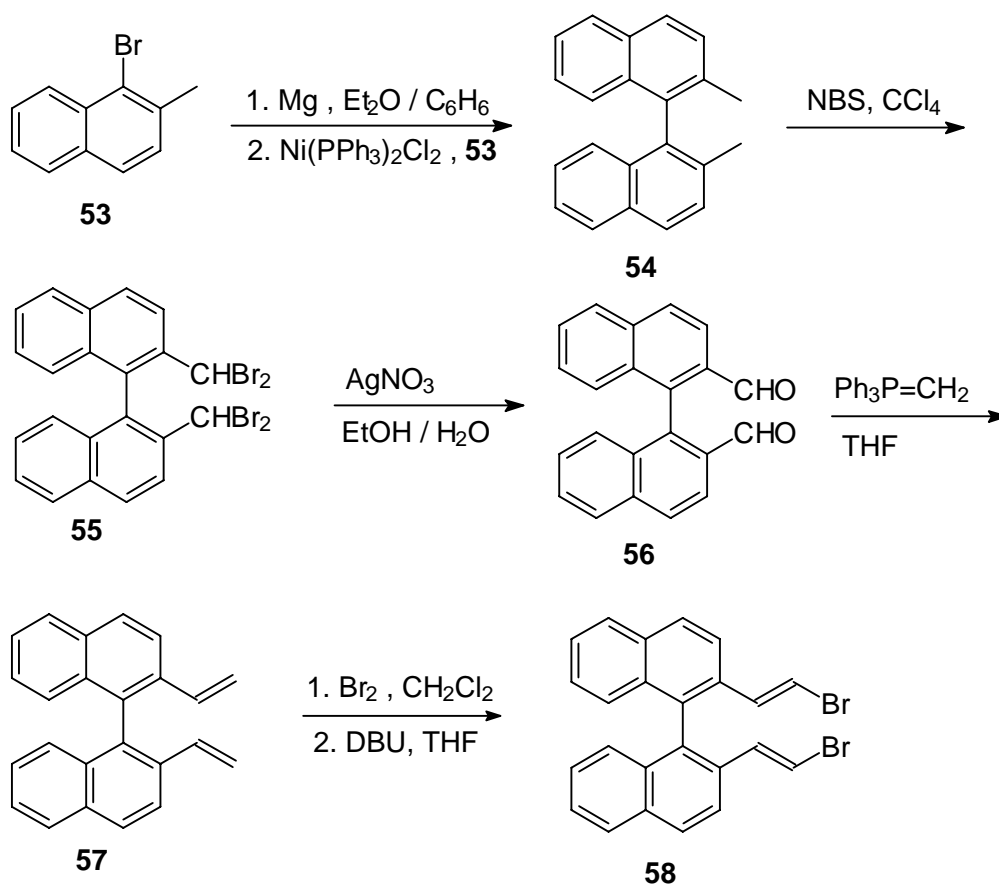


Abb. 13: Synthese von E,E-Bis-2,2'-(2-bromvinyl)-1,1'-binaphthyl **58**

Die Gesamtausbeute der Synthese beträgt 9 %. Für die Synthese von **54** konnte auf die Methode von MAZALEYRAT [11] zurückgegriffen werden. Die KUMADA-Reaktion verläuft mit einer Rohausbeute von 90 % (Versuch 7). Die darauffolgende NBS-Bromierung nach JUNG [12] gelang nur mit 23 % Ausbeute (Versuch 8). Die schwache Ausbeute ist dabei in erster Linie auf Verluste beim Umkristallisieren zurückzuführen. Die Ag<sup>+</sup>-unterstützte Hydrolyse zum Dialdehyd **56** (ebenfalls nach JUNG) verlief in einer Ausbeute von 70 % (Versuch 9). Durch eine klassische WITTIG-Reaktion lässt sich anschließend in 70 %iger Ausbeute das Divinyl-binaphthyl **57** gewinnen (Versuch 10). Die folgende Sequenz aus Addition von Brom an die Doppelbindungen und anschließender Dehydrobromierung mittels der nichtnucleophilen Base DBU verlief mit hoher Selektivität zum E-konfigurierten  $\beta$ -Bromolefin **58**. Die Ausbeute betrug dabei 86 % (Versuch 11).

#### 2.1.4 Pyrolyse von **58** (Versuch 12)

Erwartet wurde ein Verlauf wie beim Biphenyl-Analogon **43**, der nach zweifacher Eliminierung von HBr zum cyclopenta-anellierten [5]-Helicen (**60**) ( $M = 302$ ,  $C_{24}H_{14}$ ) führen sollte (s. Abb. 14).

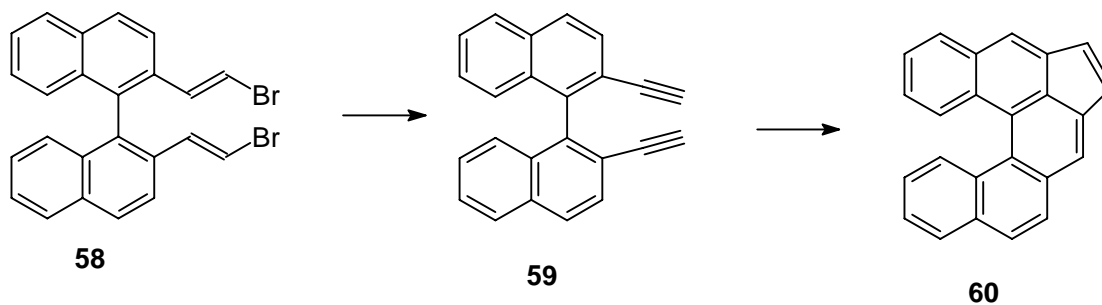


Abb. 14: Erwarteter Verlauf der Pyrolyse von **58**

Die Pyrolyse bei 910 °C und 0.2 mbar liefert jedoch ein Gemisch, das hauptsächlich aus Benzo[*ghi*]perylen (**15**) (C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>) sowie 3 Substanzen mit M = 278 (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>) und einer mit M = 302 (C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>) besteht. Aus dem Inneren der Kühlfalle lässt sich zudem eine kleine Menge (1-2 mg) Phenanthren (**2**) isolieren (s. Abb. 15).

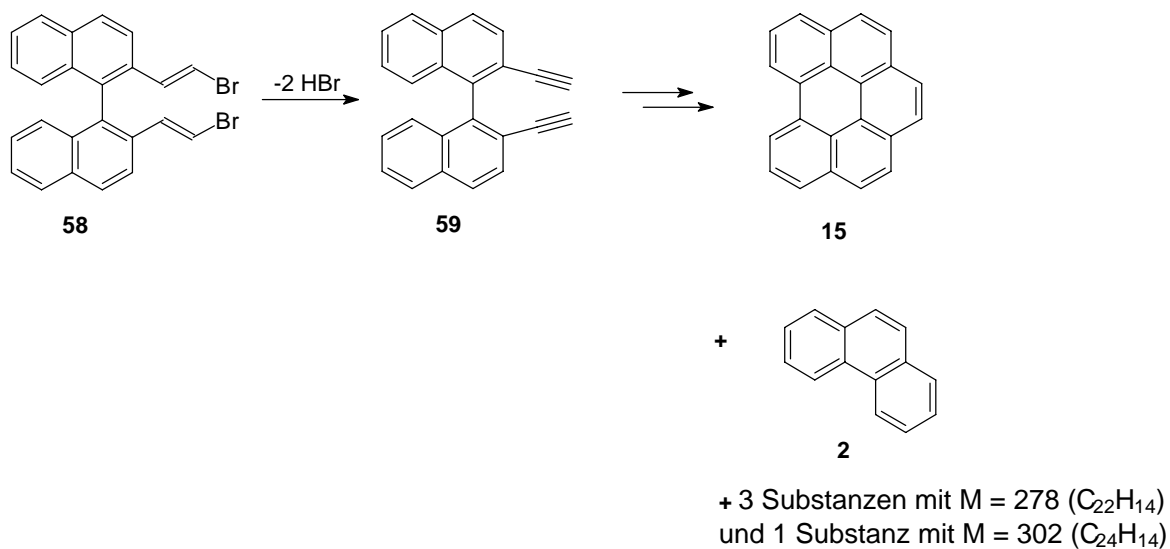


Abb. 15: Verlauf der Pyrolyse von **58**

Die geringere Molmasse und die damit verbundene höhere Flüchtigkeit von **2** bewirkte hier eine Abtrennung durch Sublimation schon während der Pyrolyse. Die Bildung von **2** weist auf Fragmentierungsreaktionen hin. Die Bildung von **15** könnte analog der Pyrolyse von **43** verlaufen sein, wobei es hier jedoch statt der Bildung eines Fünfringes zum Verlust einer C<sub>2</sub>-Einheit gekommen ist. Dieser C<sub>2</sub>-Verlust muß auch bei der Bildung der anderen C<sub>22</sub>-Kohlenwasserstoffe aufgetreten sein. Bei der Entstehung von **15** gab es zudem noch eine Dehydrocyclisierung (Binaphthyl → Perylen, s. Abb. 16)

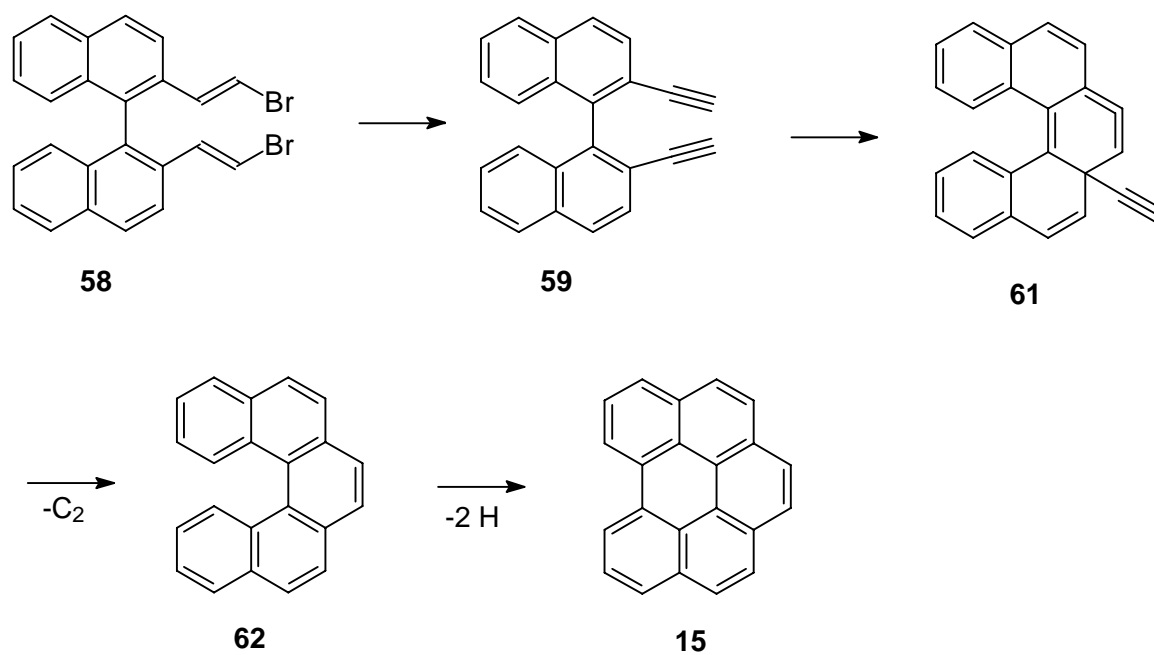


Abb. 16: Möglicher Mechanismus der Bildung von **15** aus **58**

### 2.1.5 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis-(bromvinyl)-1,1'-biphenyl (**65**)

Die Synthese von **65** ist in Abb. 17 dargestellt.

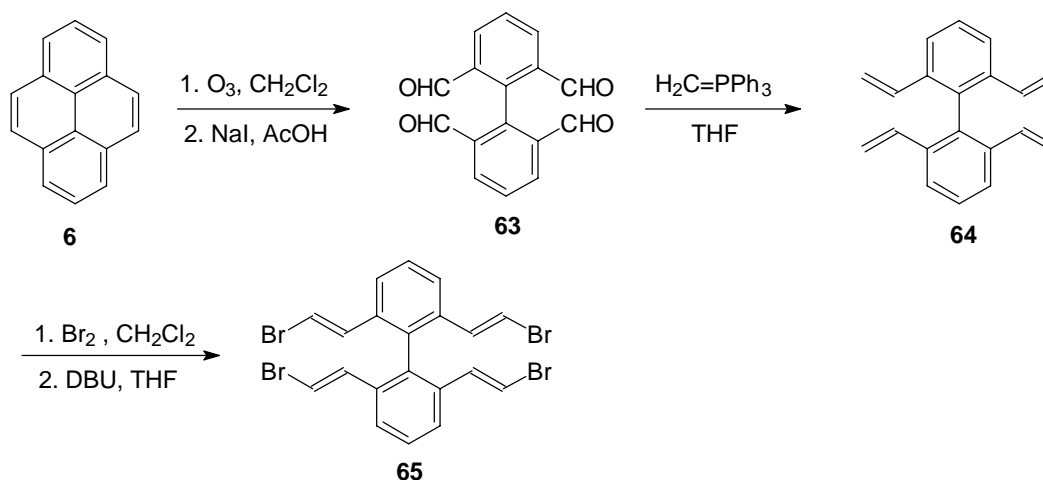


Abb. 17: Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis-(bromvinyl)-1,1'-biphenyl (**65**)

Die Gesamtausbeute der Synthese beträgt 10 %. Für die Ozonolyse von Pyren (**6**) konnte auf die Methode von RABINOVITZ und AGRANAT [13] zurückgegriffen werden (Versuch 13). Die Ausbeute lag jedoch nur bei 23 % statt der von AGRANAT und RABINOVITZ erreichten 50 % . Die anschließende 4-fache WITTIG-Reaktion gelang in 58 %iger Ausbeute (Versuch 14). Die folgende Bromierung und Dehydrobromierung lieferte ein Isomeren-Gemisch, in dem das abgebildete Isomer **65** das Hauptprodukt darstellt (Versuch 15). Aus dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum läßt sich folgern, daß die anderen Isomere auch  $\alpha$ -Bromvinyl-Gruppen tragen. Z-konfigurierte  $\beta$ -Bromvinyl-Gruppen sind auch hier nicht zu erkennen. Die Stereochemie an den Bromvinyl-Gruppen ist unerheblich, wenn bei der Pyrolyse von einer schnellen Eliminierung zur Ethinyl-Gruppe ausgegangen werden kann. Die Ausbeute lag hier bei 73 %.

### 2.1.6 Pyrolyse von **65** (Versuch 16)

Das Bromolefin **65** sollte einen Precursor für das Alkin **66** darstellen. Dieses könnte analog der Umwandlung des 2,2'-Diethinylbiphenyls (**43**) in Acephenanthrylen (**44**) zu den Dicyclopentapyrenen **67** und **68** führen (s. Abb. 18).

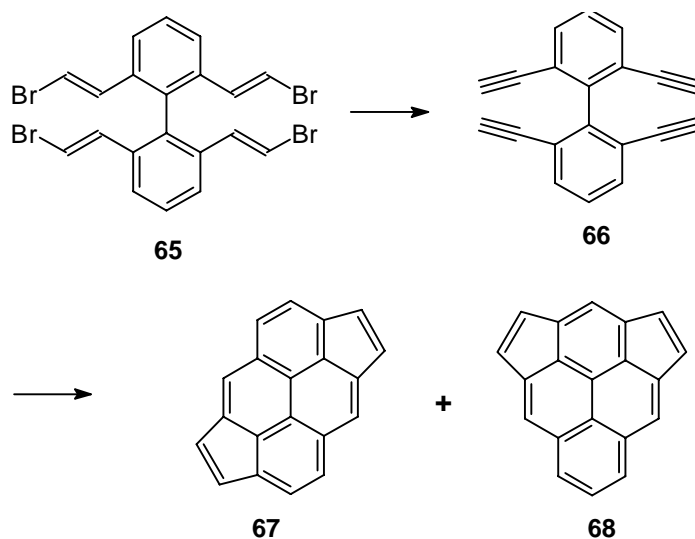


Abb. 18: Erwarteter Verlauf der Pyrolyse von **65**

Die Pyrolyse von **65** bei 900 °C und 0.1 mbar liefert ein komplexes Gemisch aus mindestens 9 Substanzen, unter denen Cyclopenta[*cd*]pyren (**7**), Pyren (**6**) und als eine Hauptkomponente Benzo[*j*]fluoranthren (**12**) identifiziert werden können. Weiterhin sind 5 Substanzen mit  $M = 252$  ( $C_{20}H_{12}$ ) und eine Substanz mit  $M = 250$  ( $C_{20}H_{10}$ ) enthalten (s. Abb. 19).

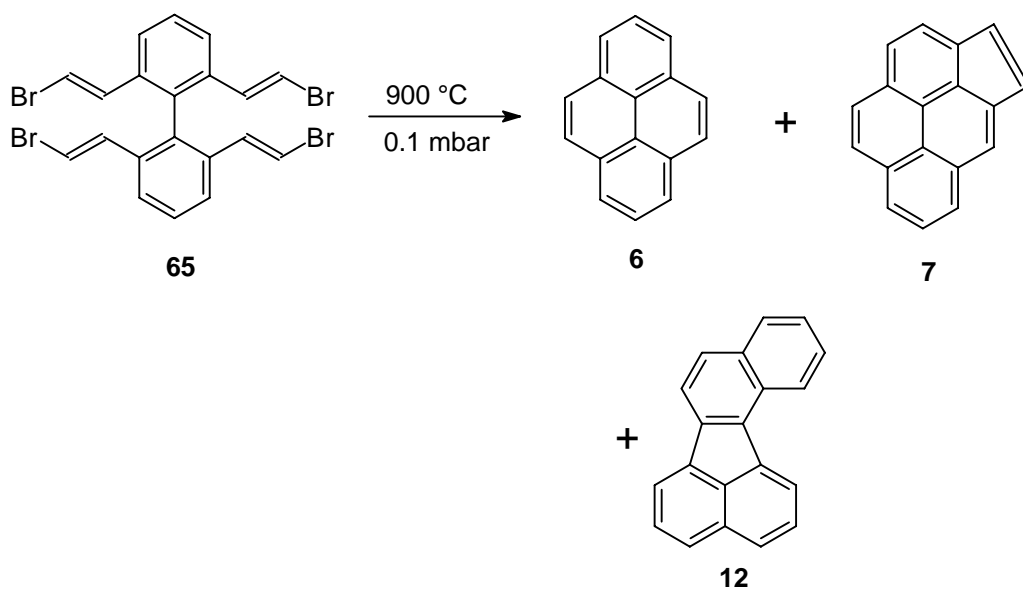


Abb. 19: Verlauf der Pyrolyse von **65**

Die Bildung von Benzo[*j*]fluoranthren (**12**) und der anderen C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>-Isomere weist darauf hin, daß die erwartete 4-fache HBr-Eliminierung zum C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoff 2,2',6,6'-Tetraethinyl-1,1'-biphenyl (**66**) nicht vollständig abläuft, da keine Quelle für eine spätere Aufnahme von Wasserstoff vorhanden ist. Bei der Bildung von Cyclopenta[*cd*]pyren (**7**) und Pyren (**6**) kam es zum Verlust einer bzw. 2 C<sub>2</sub>-Einheiten. Der Mechanismus der Bildung von Cyclopenta[*cd*]pyren (**7**) könnte dem oben dargestellten Weg von 2,2'-Diethinylbiphenyl (**43**) zu Acephenanthrylen (**44**) analog verlaufen, mit anschließender Cyclisierung zum Pyren-Gerüst sowie der Abspaltung einer C<sub>2</sub>-Einheit. Die Bildung erheblicher Mengen von Benzo[*j*]fluoranthren (**12**) ist weniger leicht zu erklären, da hier die Symmetrie des Edukts im Produkt nicht mehr vorhanden ist.

### 2.1.7 Synthese von 2,2',6,6'-Tetraethinyl-1,1'-biphenyl (**66**)

Die Synthese von **66** ist in Abb. 20 dargestellt.

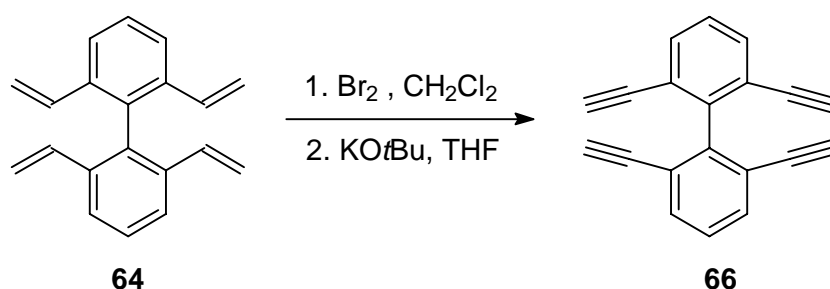


Abb. 20: Synthese von **66** aus **64**

Die Ausbeute beträgt nur 18 % (Versuch 17). Als problematisch erwies sich die vollständige Dehydrobromierung, wobei auf erhöhte Temperaturen wegen möglicher Instabilität des Produktes verzichtet wurde. Erstaunlicherweise ist die Eliminierung nur mit einem großen Überschuß von KO<sup>t</sup>Bu möglich, während LDA keine Wirkung zeigt.

### 2.1.8 Pyrolyse von **66** (Versuch 18)

Die Pyrolyse bei 900 °C und 0.1 mbar ergibt nur eine kleine Menge an Pyrolysat, da mehr als die Hälfte der Substanz schon beim Sublimieren im Eduktkolben polymerisiert und zudem im Pyrolyserohr Verrußung auftritt. Das Pyrolysat enthält Cyclopenta[*cd*]pyren (**7**) ( $C_{18}H_{10}$ ), Pyren (**6**) ( $C_{16}H_{10}$ ) sowie 6 Substanzen mit  $M = 250$  ( $C_{20}H_{10}$ ) (s. Abb. 21).

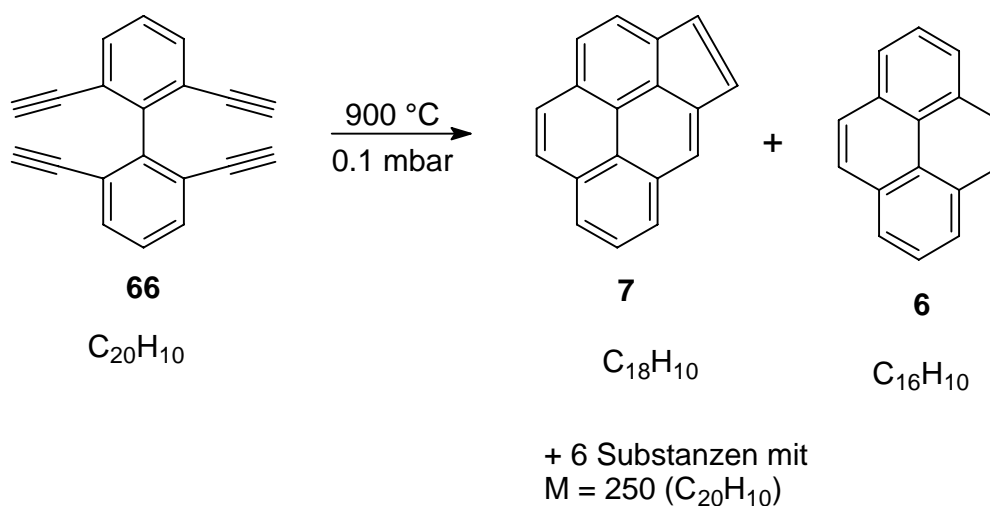


Abb. 21: Verlauf der Pyrolyse von **66**

Unter den Substanzen  $M = 250$  könnten die 3 isomeren Dicyclopentapyrene **67**, **68** und **69** sein, die SCOTT [14] und JENNESKENS [15] beschrieben haben (s. Abb. 22).

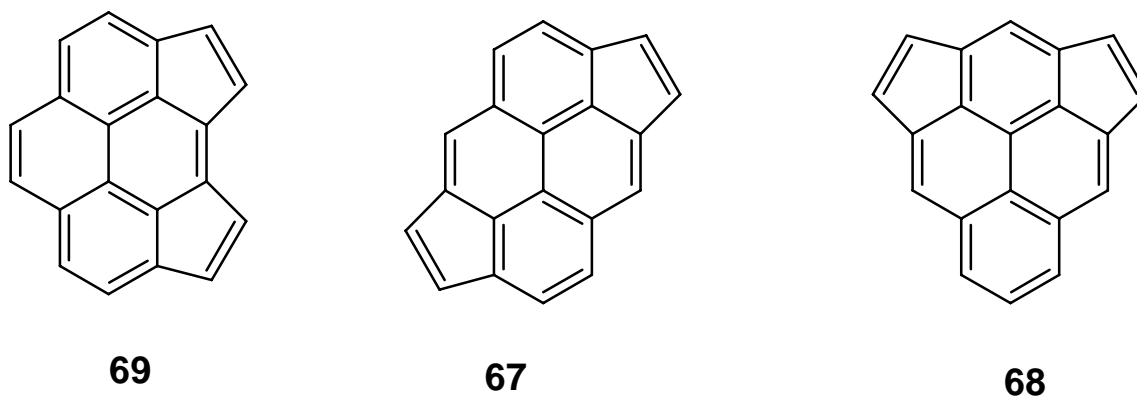


Abb. 22: Die 3 isomeren Dicyclopentapyrene, synthetisiert von SCOTT und JENNESKENS



Die Entstehung von **6** und **7** könnte nach dem in Abb. 23 gezeigten Mechanismus verlaufen sein.

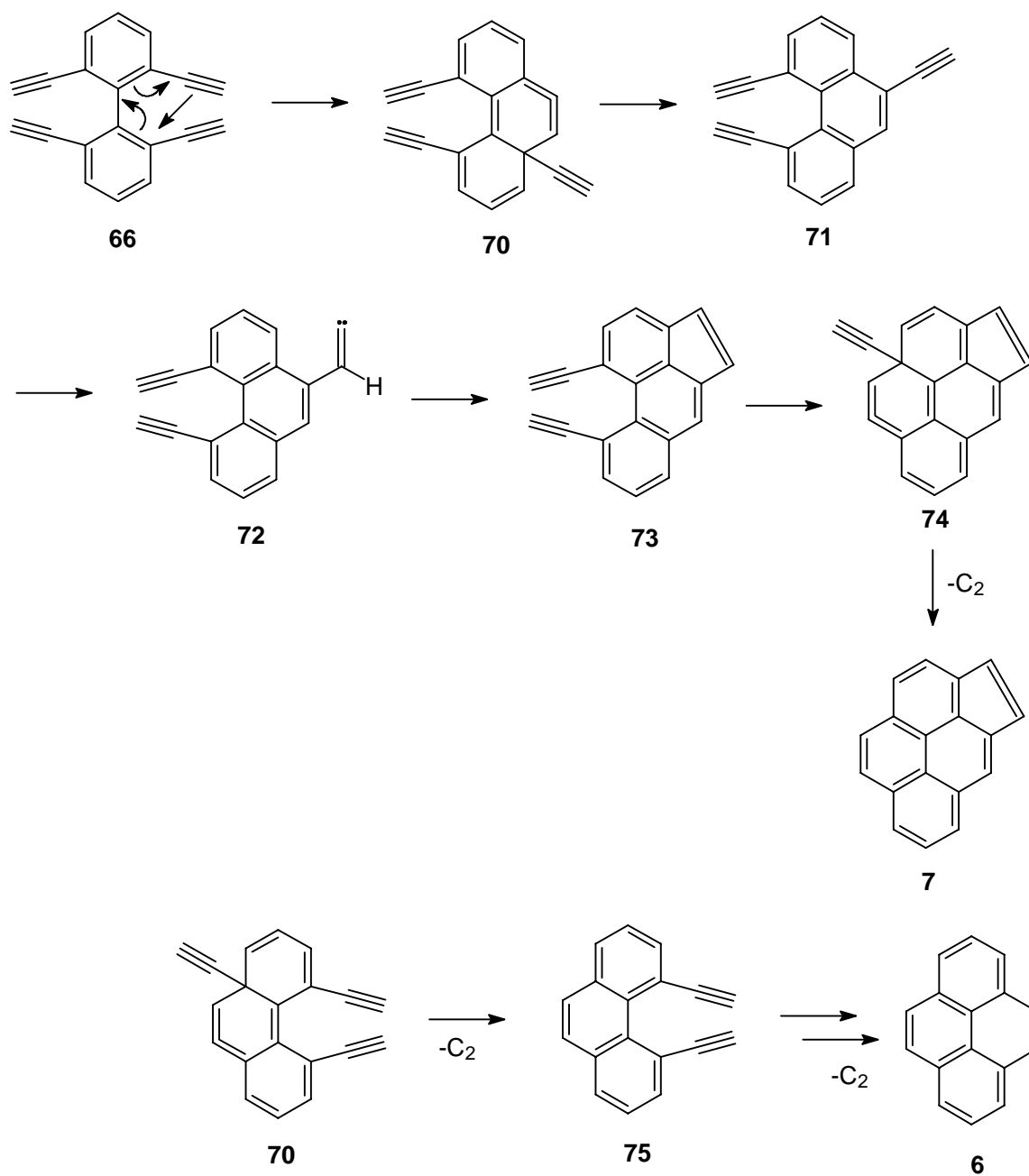


Abb. 23: Mögliche Mechanismen der Bildung von **6** und **7** aus **66**

### 2.1.9 Synthese von 2,6-Diethinyl-1,1'-biphenyl (**81**)

Die Synthese von **81** ist in Abb. 24 dargestellt.

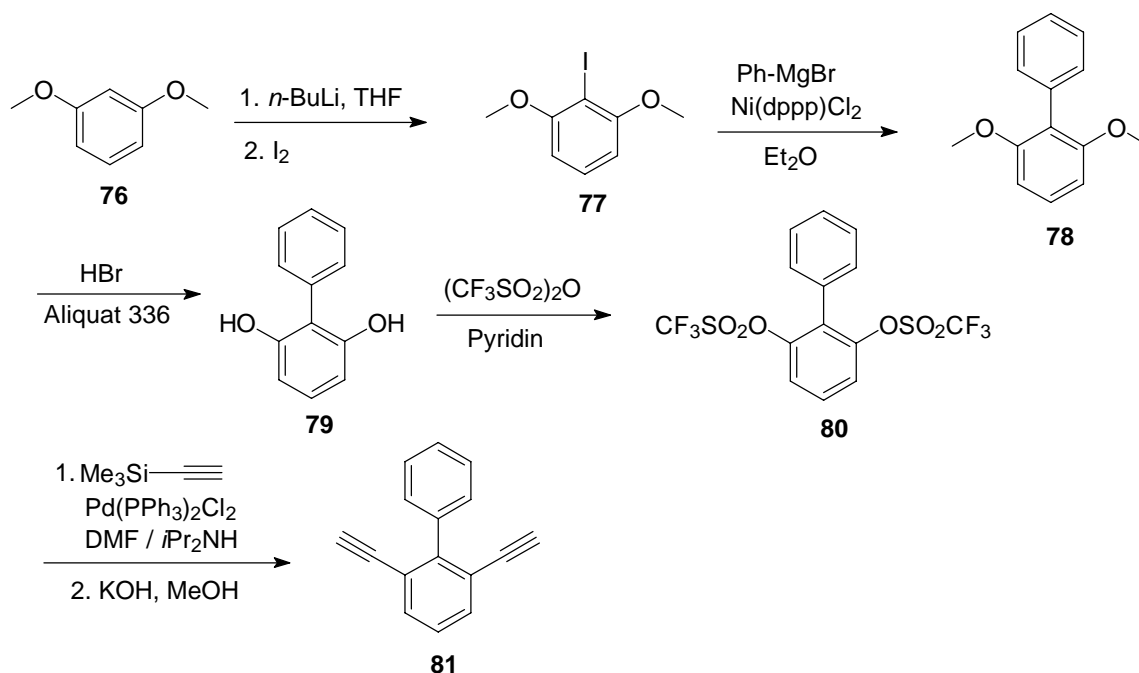


Abb. 24: Synthese von 2,6-Diethinyl-1,1'-biphenyl (**81**)

Die Gesamtausbeute der Synthese beträgt 6 %. Die Synthese von **77** durch Lithiierung / Iodierung von Resorcindimethylether (**76**) verlief nur in 28 % Ausbeute (Versuch 19). Die Zurückgewinnung großer Mengen des Edukts läßt den Schluß zu, daß die Lithiierung nach 15 min bei Raumtemp. nach der Methode von DIRLAM [16] nur in unzureichendem Maße abgelaufen war. Die nickel-katalysierte KUMADA-Reaktion nach der Methode von NOVAK [17] lieferte **78** in einer Ausbeute von 78 % (Versuch 20). Für die anschließende Etherspaltung (Versuch 21) und die Umwandlung des Phenols **79** in das Ditriflat **80** (Versuch 22) wurden Standardmethoden angewandt. Die darauffolgende SONOGASHIRA-Kupplung wurde erst mit THF als Lösungsmittel und  $\text{NEt}_3$  als Base versucht. Da nur sehr geringer Umsatz festzustellen war, wurde die Reaktion mit der Kombination DMF /  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  durchgeführt. Es konnte nach Abspaltung der TMS-Schutzgruppen **68** in einer Ausbeute von 35 % erhalten werden (Versuch 23).

### 2.1.10 Pyrolyse von **81** (Versuch 24)

Die Pyrolyse bei 820 °C und 0.3 mbar liefert als Produkte Cyclohepta[*bc*]acenaphthylen (**82**) und Pyren (**6**) im Verhältnis 1.5: 1 (s. Abb. 25).

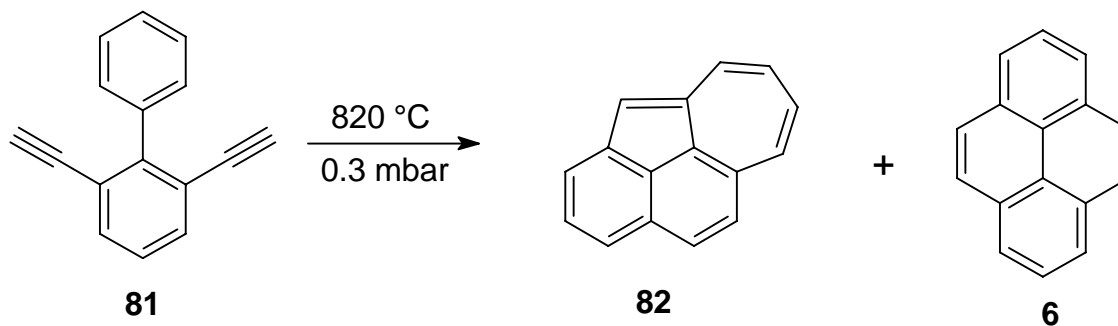


Abb. 25: Verlauf der Pyrolyse von **81**

Die Bildung von Pyren (**6**) lässt sich mechanistisch über Vinylidencarbene oder Isobenzol-Zwischenstufen erklären (s. 2.1.2). Für die Entstehung von Cyclohepta[*bc*]acenaphthylen (**82**) ist zumindest für die Bildung des Azulensystems ein Vinylidencarben als Intermediat sehr wahrscheinlich (s. Abb. 26).

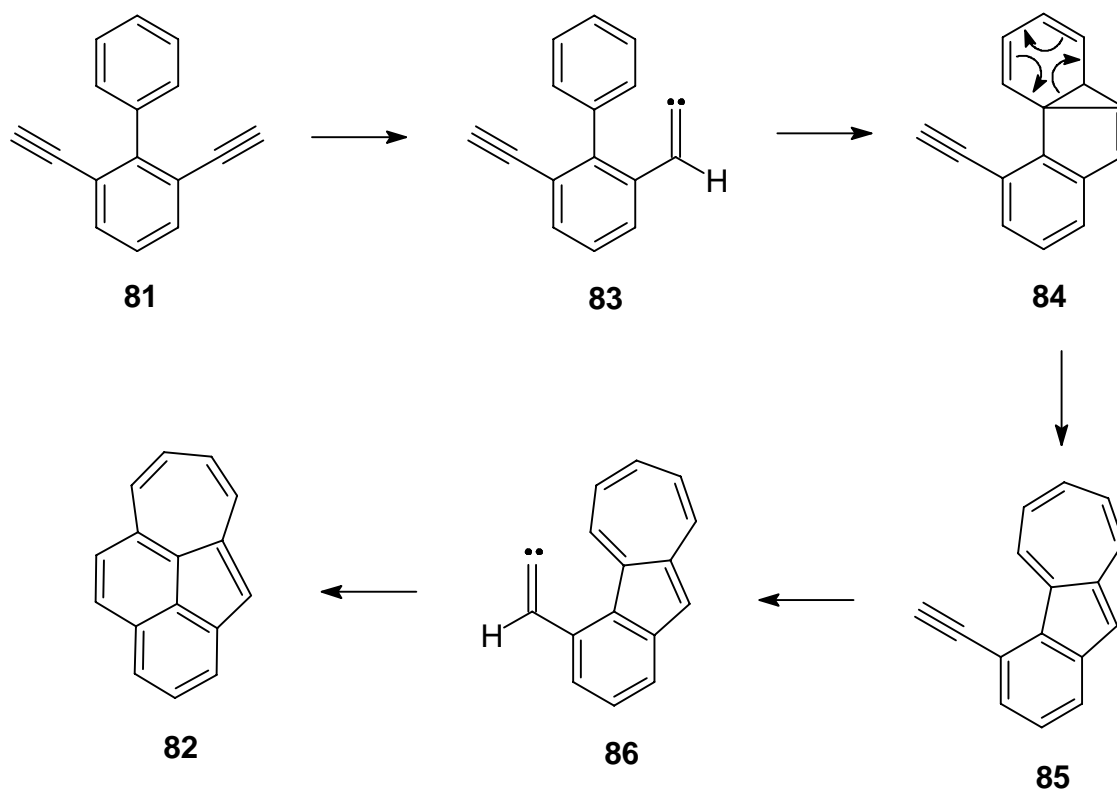


Abb. 26: Möglicher Mechanismus der Bildung von **82** aus **81**

Ein Mechanismus, der erst die Sechsring-Bildung zum 4-Ethynylphenanthren (**49**) vorsieht, ist nicht wahrscheinlich, da SAROBE zeigen konnte, daß 4-Ethynylphenanthren bei der Pyrolyse ausschließlich zu Pyren (**6**) führt [18] (s. Abb. 27).

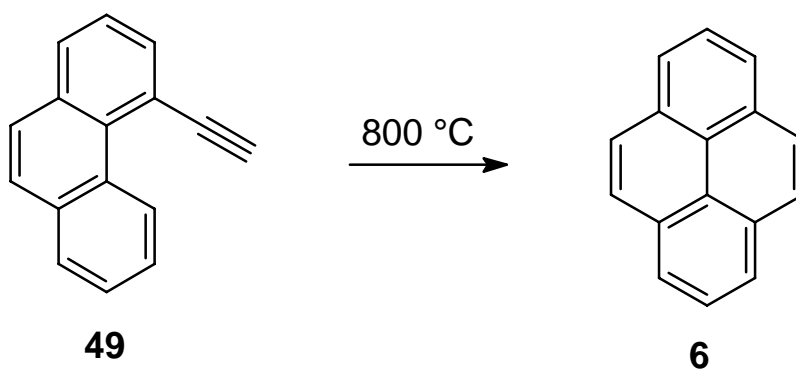


Abb. 27: Bildung von **6** aus **49** nach SAROBE

### 2.1.11 Synthese von 2',2''-Bis-(bromvinyl)-*m*-terphenyl (**92**) (Isomeren-Gemisch)

Die Synthese von **92** ist in Abb. 28 dargestellt.

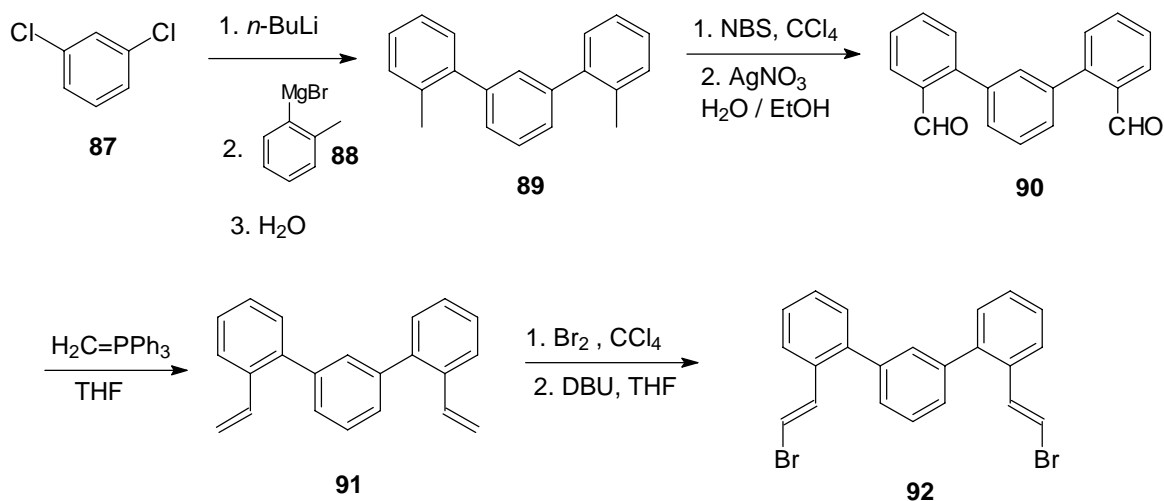


Abb. 21: Synthese von **92**

Die Gesamtausbeute der Synthese beträgt 10 %. Beim Aufbau des Terphenylgerüsts konnte auf die Methode von HART [19] zurückgegriffen werden. Dabei wurde eine Ausbeute von 53 % erzielt (Versuch 25). Die Synthese verläuft vermutlich nach dem in Abb. 29 gezeigten Mechanismus.

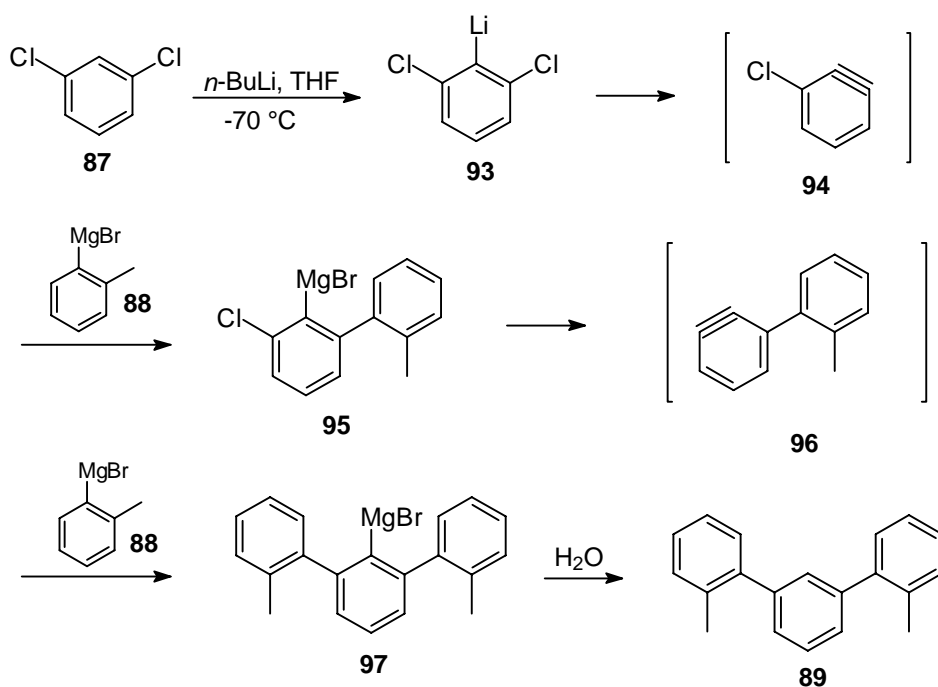


Abb. 29: Vermutlicher Mechanismus der Synthese des Terphenyls **89** aus **87**

Dabei wird *m*-Dichlorbenzol (**87**) bei tiefer Temperatur in Position 2 lithiiert und mit einer Lösung des GRIGNARD-Reagenz **88** versetzt. Beim Erwärmen bildet sich durch 1,2-Eliminierung von LiCl das Arin **94**, an das sich **88** addiert. Das dadurch entstandene GRIGNARD-Reagenz **95** kann nun bei weiterem Erwärmen MgBrCl eliminieren, worauf sich das Arin **96** bildet, das sofort ein weiteres Molekül **88** addiert. Durch Hydrolyse wird letztendlich **89** gebildet. Die Bromierung der Methylgruppen zu Dibrommethylgruppen wird mit einem leichten Überschuß an NBS durch zweitägiges Erhitzen in CCl<sub>4</sub> unter Zusatz des Radikalstarters Dibenzoylperoxid durchgeführt. Ohne weitere Reinigung wird das Produkt mit AgNO<sub>3</sub>-Lösung hydrolysiert und liefert den Dialdehyd **90** in einer Ausbeute von 48 % (Versuch 26). Die anschließende WITTIG-Reaktion verläuft nur in mäßiger Ausbeute von 48 % (Versuch 27), während die Bromierung / Dehydrobromierung auch hier in guter Ausbeute von 84 % abläuft (Versuch 28). Dabei wird ein Gemisch erhalten, in dem das abgebildete Isomer laut <sup>1</sup>H NMR deutlich überwiegt (zum anderen Isomer: s. Experimenteller Teil).

#### 2.1.12 Pyrolyse von **92** (Versuch 29)

Die Pyrolyse bei 820 °C und 0.3 mbar ergibt als einzige identifizierbare Substanz Benzo[*c*]chrysen (**100**) (Ausbeute: 26 %). Das als zweites Produkt erwartete Dibenzo[*a,j*]anthracen (**99**) kann nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum des Rohpyrolysats ist jedoch ein Singulett bei  $\delta = 10.0$  zu sehen. Dies könnte jedoch ein Hinweis auf **100** sein (Abb. 30). Die Bildung von **100** verläuft vermutlich über die 2-fache Eliminierung von HBr zu 2',2''-Diethinyl-*m*-terphenyl (**98**) und anschließender Sechsring-Cyclisierung.

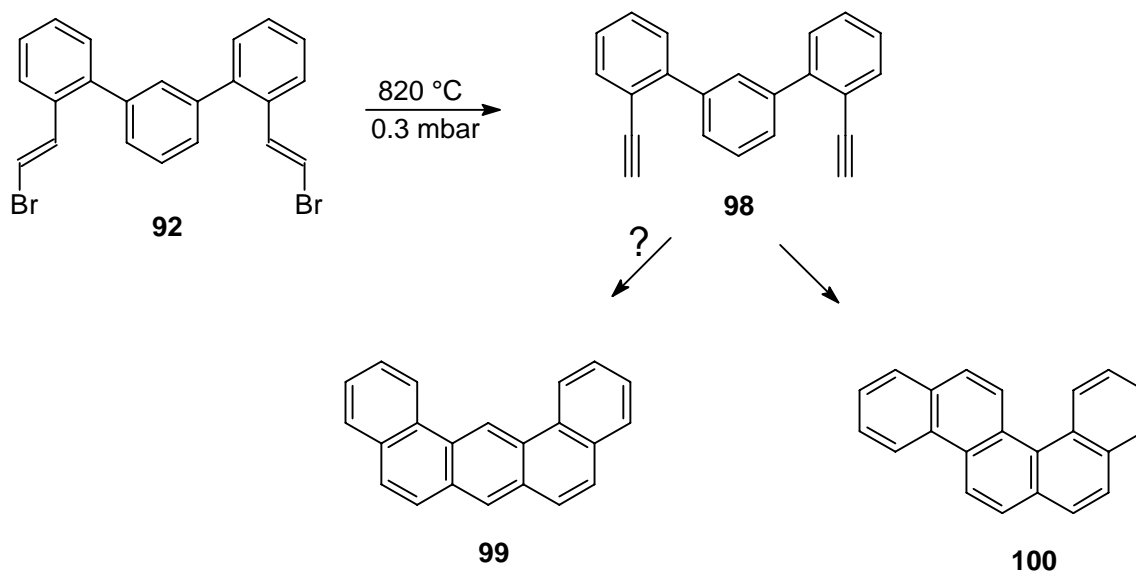


Abb. 30: Verlauf der Pyrolyse von **92**

### 2.1.13 Synthese von 1,3-Bis-(2-((E)-2-bromvinyl)-naphth-(1)-yl)-benzol (**104**)

Die Synthese von **104** ist in Abb. 31 dargestellt.

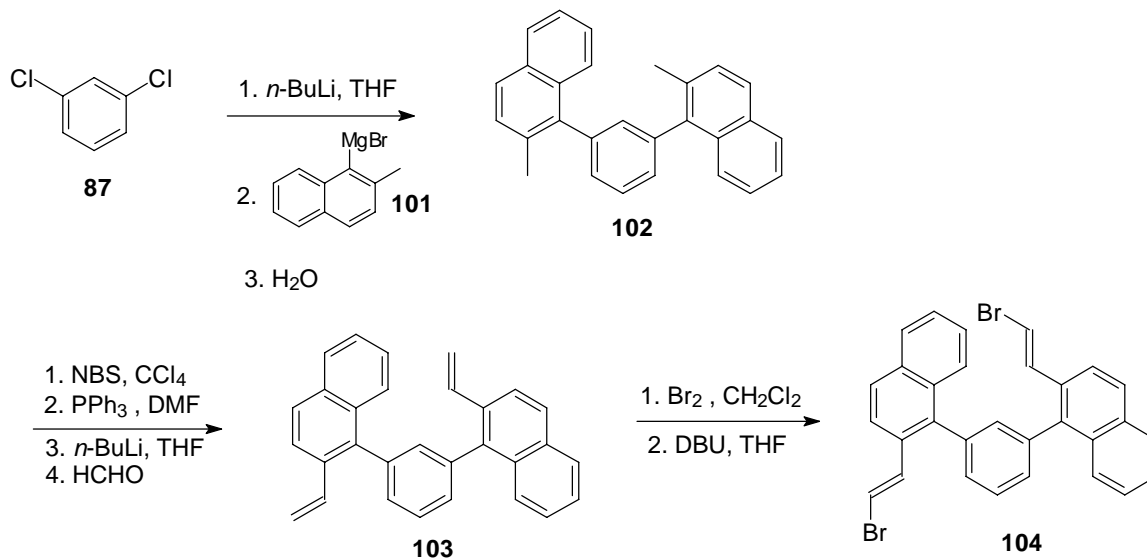


Abb. 31: Synthese von 1,3-Bis-(2-((E)-2-bromvinyl)-naphth-(1)-yl)-benzol (**104**)

Die Gesamtausbeute der Synthese beträgt 15 %. Die Teraryleinheit wurde wie oben mit der Methode nach HART aufgebaut. Die Ausbeute betrug dabei 46 % (Versuch 30). Anschließend wurden die Methylgruppen durch NBS-Bromierung in Brommethylgruppen umgewandelt. Ohne weitere Reinigung konnte das Produkt in das Phosphonium-Salz übergeführt werden,

das nach Deprotonierung mit *n*-BuLi ein Diylid bildete, welches eine WITTIG-Reaktion mit Formaldehyd einging. Formaldehyd wurde dabei durch trockenes Erhitzen von Paraformaldehyd erzeugt und im N<sub>2</sub>-Strom in die Reaktionslösung eingeleitet. Die Ausbeute der gesamten Sequenz von Methyl- zu Vinylgruppen betrug 64 % (Versuch 31). Zur Umwandlung der Vinyl- in Bromvinylgruppen konnte auch hier auf die bewährte Methode aus Bromierung und Eliminierung mit DBU zurückgegriffen werden. Die Ausbeute lag dabei bei 51 % (Versuch 32).

#### 2.1.14 Pyrolyse von **104** (Versuch 33)

Die Pyrolyse bei 800 °C und 0.3 mbar führt zu starker Verrußung und nur zu einer sehr geringen Pyrolysatmenge. Diese besteht aus 3 Substanzen, die nicht weiter identifiziert werden

konnten. Bei der untersuchten Substanz scheint die hohe Molmasse und damit die geringe Flüchtigkeit die Ursache für die extrem geringe Massenwiederfindung zu sein.

#### 2.1.15 Synthese von 1,8-Bis-(1-chlorvinyl)-anthracen (**107**)

Die Synthese von **107** ist in Abb. 32 dargestellt.

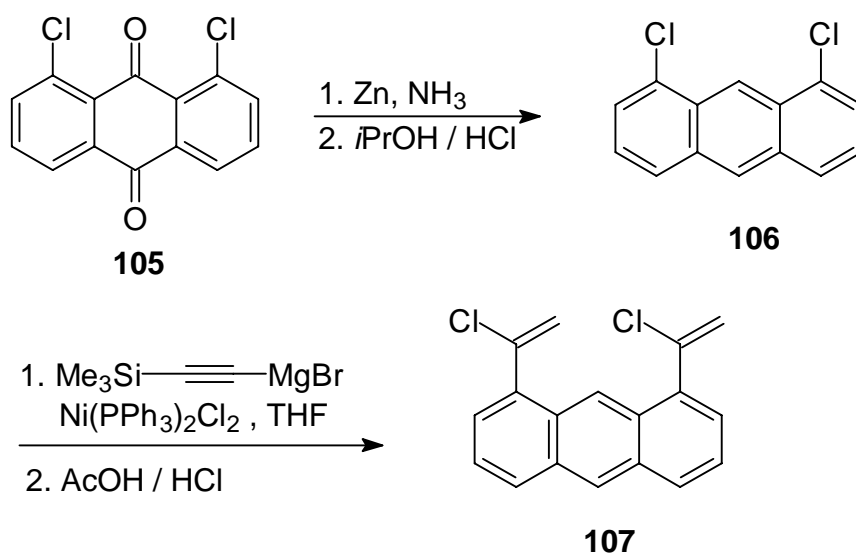


Abb. 32: Synthese von 1,8-Bis-(1-chlorvinyl)-anthracen (**107**)

Die Gesamtausbeute der Synthese beträgt 19 %. Die Reduktion des 1,8-Dichloranthrachinons (**105**) zum 1,8-Dichloranthracen (**106**) erfolgt nach der Methode von HOUSE [20] in einer



Ausbeute von 72 %. Die darauffolgende KUMADA-Kupplung wurde im wesentlichen nach der Methode von KATZ [21] durchgeführt. Für den letzten Reaktionsschritt (Umwandlung einer TMS-Ethynylgruppe in eine 1-Chlorvinylgruppe) wurde die 1997 von SCOTT [22] publizierte Methode angewandt, die hier jedoch nur in mäßiger Ausbeute funktionierte, so daß die Ausbeute über die beiden letzten Schritte nur 27 % betrug.

#### 2.1.16 Pyrolyse von **107** (Versuch 36)

Die Pyrolyse bei 900 °C und 0.1 mbar ergibt als einziges Produkt Cyclopenta[*cd*]pyren (**7**), das sich nach der HCl-Eliminierung zum 1,8-Diethynylanthracen (**108**) vermutlich über eine Gerüstumlagerung des Primärprodukts Benz[*mno*]aceanthrylen (**112**) gebildet hat (Abb. 33).

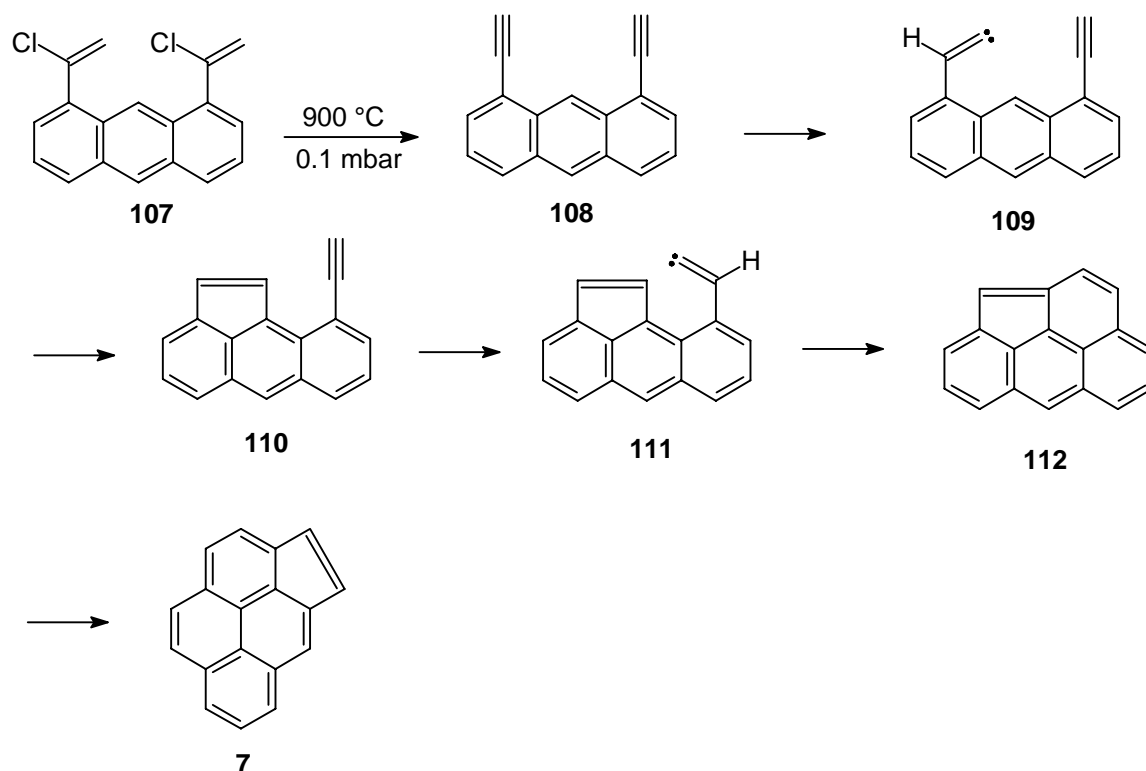


Abb. 33: Möglicher Mechanismus der Bildung von **7** aus **107**

Die Chlorvinyl-Gruppen fungieren als maskierte Ethinyl-Gruppen. Zweimalige Ethinyl-Vinylidencarben-Umlagerung mit anschließender C-H-Insertion führt zum bisher unbekannten Benz[*mno*]aceanthrylen (**112**). Die darauf folgende Gerüstumlagerung (Ringexpansion / Ringkontraktion) ist eine in der Hochtemperaturchemie der cyclopentaaellierten PAH häufig beobachtete Reaktion [23, 24, 25]. Da weder **108** noch das als Intermediat vermutete **110** eine *cis*-1,3-Hexadien-5-in-Struktur aufweisen, sind die bei den

anderen Pyrolysen formulierten Cyclisierungen zu Isobenzol-Zwischenstufen nicht möglich, so daß hier zwingend von Vinylidencarbenen als Zwischenstufen ausgegangen werden muß. Cyclopenta[*cd*]pyren (**7**) läßt sich auf diesem Weg in einer Ausbeute von 15 % gewinnen. Zeitgleich erschien eine Arbeit von JENNESKENS [26], in der die Autoren zu ähnlichen Ergebnissen kommen und für die Bildung von **7** den gleichen Mechanismus vorschlagen.

### 2.1.17 Versuch der Synthese von 2-(2-Ethynylphenyl)-pyridin (**119**), Synthese von Bis-(pyrido[2,1-*a*]isoindol-(6)-yl)-methan (**118**)

Abb. 34 zeigt den Versuch **119** zu synthetisieren.

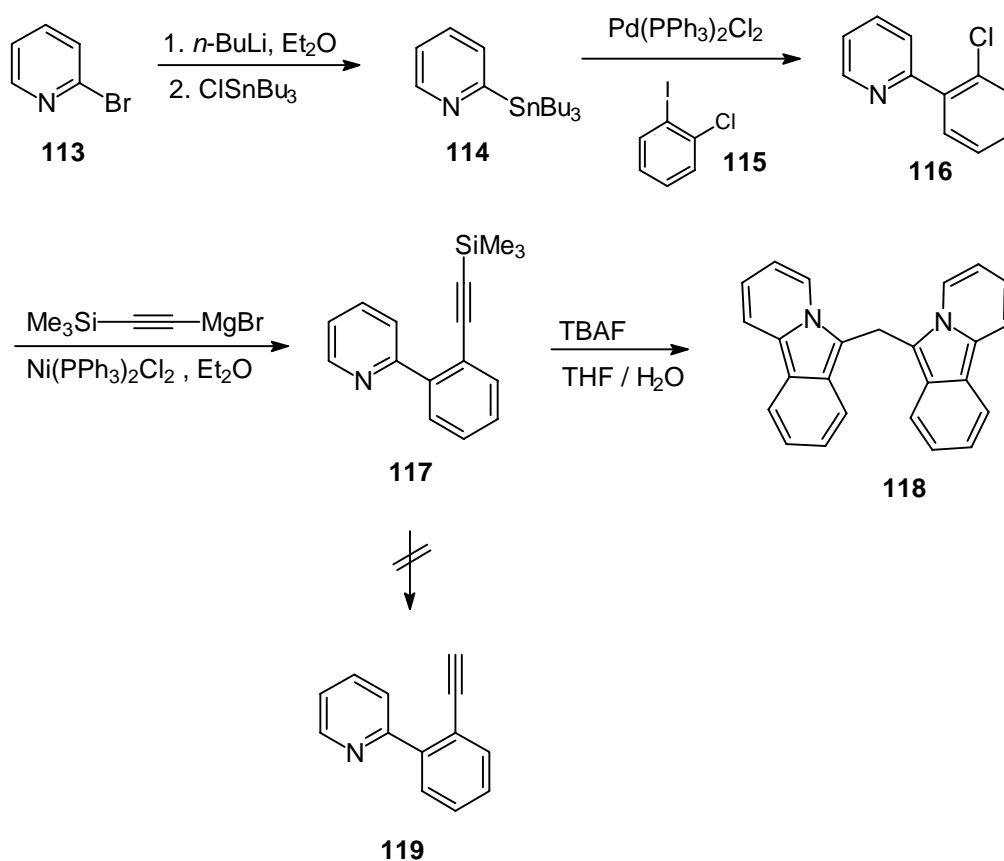


Abb. 34: Versuch der Synthese von 2-(2-Ethynylphenyl)-pyridin (**119**)

2-Brompyridin (**113**) wird durch Metall-Halogen-Austausch in 2-Lithiopyridin übergeführt, das anschließend mit Chlortributylstannan stannyliert wird. Dies gelingt in einer Ausbeute von 89 % (Versuch 37). Die darauffolgende STILLE-Reaktion erfordert 5-tägiges Erhitzen auf 100 °C und Arbeiten ohne Lösungsmittel. Dies ist mit der relativ geringen Reaktivität des Stannans zu erklären. Die Ausbeute beträgt 64 % (Versuch 38). Im nächsten Schritt wird der

Chloraromat zur Einführung der TMS-Ethynylgruppe einer KUMADA-Reaktion unterworfen. Das gewünschte Produkt wird zwar scheinbar in akzeptabler Ausbeute erhalten, erweist sich jedoch als verunreinigt mit 2-Phenylpyridin, welches sich nicht chromatographisch abtrennen läßt (Versuch 39). Solche reduktiven Dehalogenierungen als Nebenreaktion beschreibt KUMADA [27] für Brom- bzw. Iodbenzol, jedoch nicht für Chlorbenzol. Im letzten Schritt sollte durch Fluorid die TMS-Schutzgruppe abgespalten werden (Versuch 45). Das gewünschte endständige Alkin **119** läßt sich jedoch im Reaktionsgemisch nicht detektieren. Die Entstehung von **118** (Ausbeute: 41 %) ist damit zu erklären, daß nach Abspaltung der TMS-Gruppe eine Dimerisierung unter Verlust eines Kohlenstoffatoms stattfindet. Die Reaktion könnte nach dem in Abb. 35 gezeigten Mechanismus ablaufen.

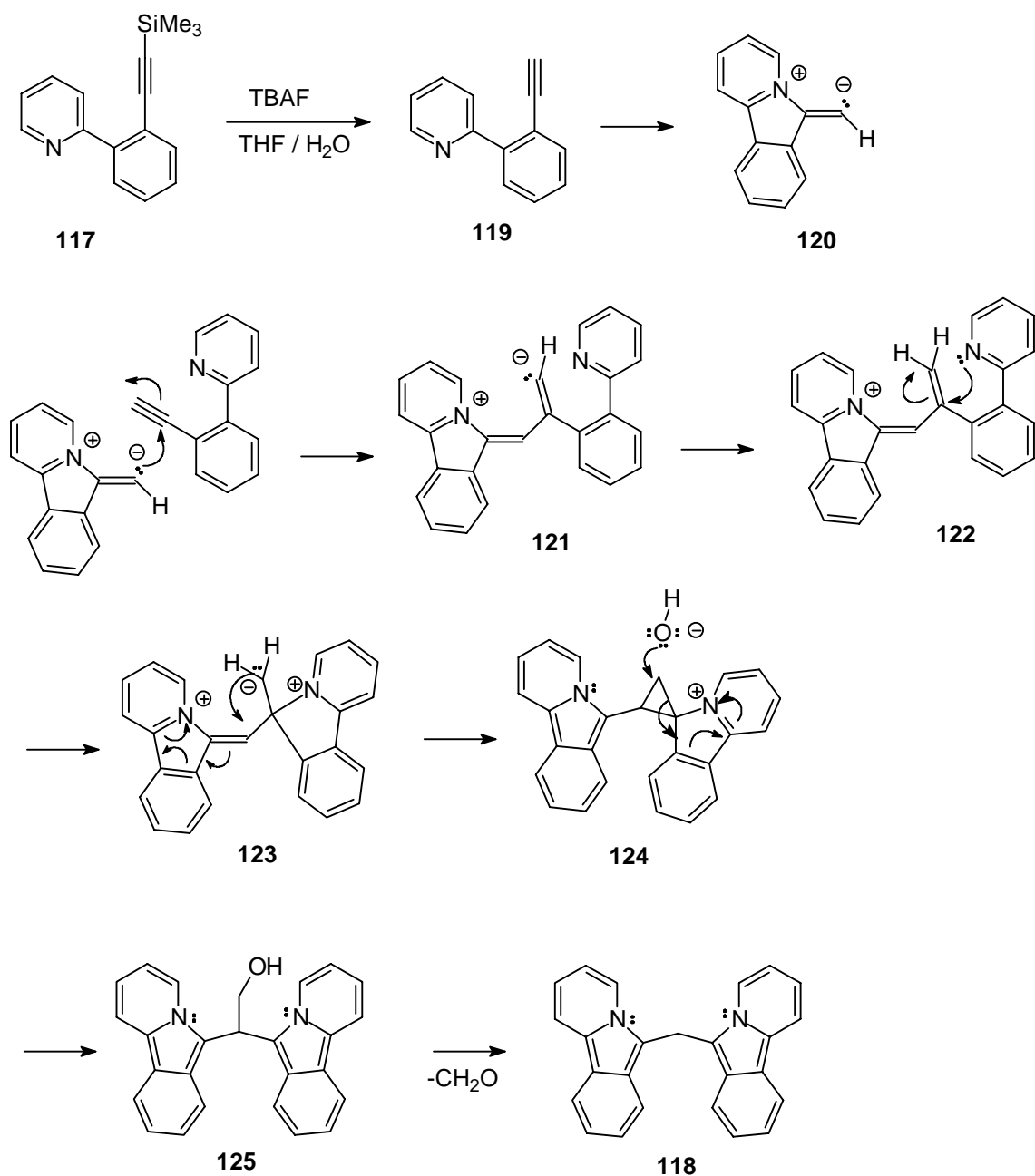


Abb. 35: Möglicher Mechanismus der Bildung von **118** aus **117**

Zu Beginn wird die TMS-Gruppe fluorid-induziert abgespalten. Ein intramolekularer Angriff des Pyridin-Stickstoffs an der Dreifachbindung erzeugt die 1,3-dipolare Zwischenstufe **120**, die sich an die Dreifachbindung eines zweiten Moleküls addiert und nach Protonierung das kationische Addukt **122** liefert. Ein Angriff des Pyridin-Stickstoffs an der Doppelbindung erzeugt nun erneut einen 1,3-Dipol, der nun durch intramolekularen Angriff an der anderen elektronenarmen Doppelbindung die Spiro-Verbindung **124** liefert. Der durch die benachbarte positive Ladung aktivierte Cyclopropan-Ring kann nun durch ein Hydroxidion zum Alkohol **125** geöffnet werden.

**125** geöffnet werden. Dieser spaltet nun Formaldehyd ab und liefert damit **118**. Der Mechanismus der Abspaltung von Formaldehyd ist unklar, da für eine basen-induzierte Fragmentierung normalerweise weitaus stärker basische Bedingungen benötigt werden und die Reaktion ohnehin auf tertiäre Alkohole beschränkt ist. Im vorliegenden Fall könnte jedoch ein Stickstoffatom des Heterocyclus intramolekular als Base fungieren und die Reaktion so über einen sechsgliedrigen Übergangszustand ablaufen (s. Abb. 36).

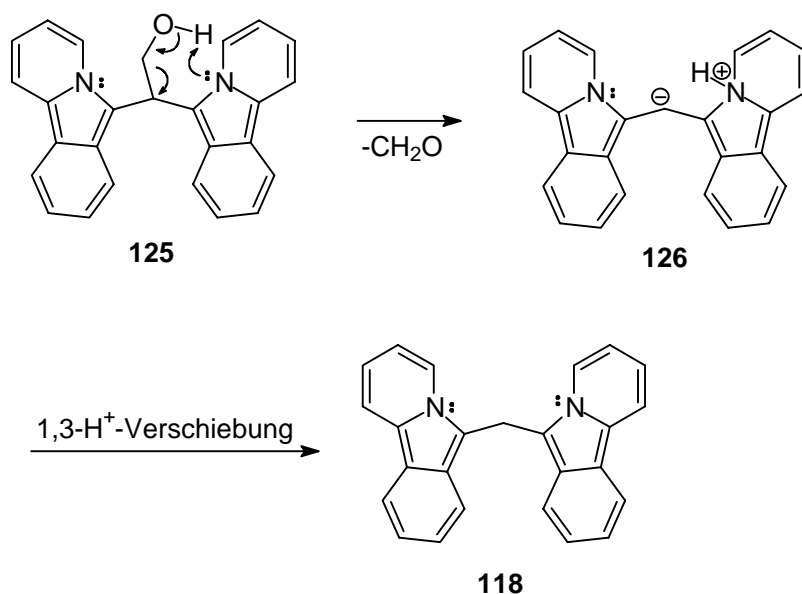


Abb. 36: Abspaltung von  $\text{HCHO}$  aus **125** über einen sechsgliedrigen Übergangszustand

Ein basenfreier Mechanismus der Formaldehyd-Abspaltung ist auch denkbar. SCHLENK und OCHS [28] fanden, daß 2,2,2-Triphenylethanol (**127**) beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt von  $107\text{ }^\circ\text{C}$  ohne Zusatz von Basen unter Gasentwicklung zu Triphenylmethan (**128**) abreagiert (s. Abb. 37).

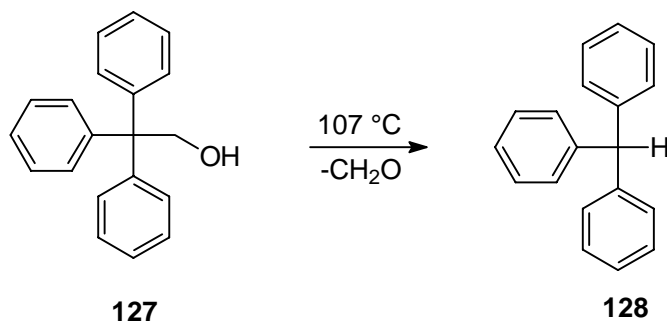


Abb. 37: Thermische Zersetzung von **127** zu **128** unter Abspaltung von Formaldehyd

Von **118** konnte eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (s. Abb. 38).

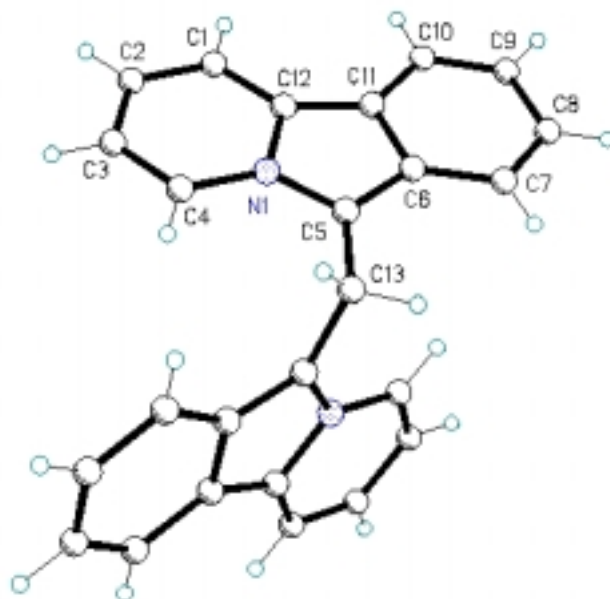


Abb. 38: Kristallstruktur von **118**

Die Struktur von **118** ist insofern interessant, weil es das bisher einzige Derivat des Pyrido[2,1-*a*]isoindols (**129**) ist, von dem eine Röntgenstrukturanalyse gelang. Für Pyrido[2,1-*a*]isoindol (**129**) lassen sich 2 mesomere Grenzstrukturen formulieren (s. Abb. 39).

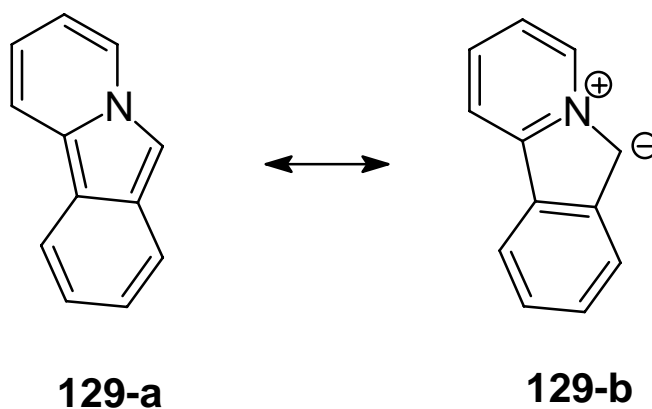


Abb. 39: Mesomere Grenzstrukturen von Pyrido[2,1-*a*]isoindol (**129**)

Dabei stellt Struktur **129-a** ein anelliertes Isoindol mit entsprechender *o*-Chinodimethan-Teilstruktur dar, während **129-b** als N-Ylid aufzufassen ist. Welche Grenzstruktur die größere Bedeutung hat, kann nun durch Vergleich der Bindungslängen im

Isoindol-Teilsystem von **118** mit den Daten eines Isoindol-Derivates liefern. Da vom unsubstituierten Isoindol keine Kristallstruktur bekannt ist, wird daher die Struktur von 2-Benzylisoindol (**130**) [29] zum Vergleich herangezogen (s. Abb. 40).

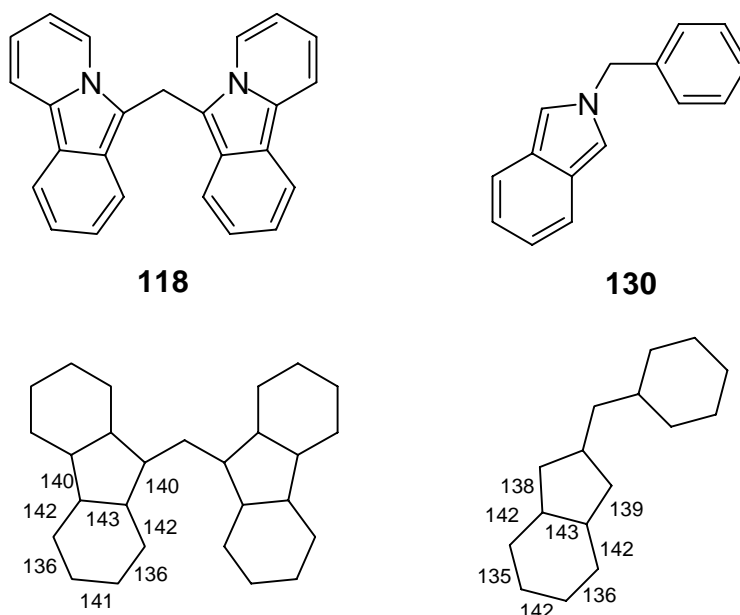


Abb. 40: Vergleich der Bindungslängen (in pm) in **118** und **130**

Der Vergleich zeigt die gute Übereinstimmung der Bindungslängen im Isoindolteil der beiden Moleküle. Daher kann man **118** als anelliertes Isoindol und weniger als N-Ylid betrachten. Gleichwohl ist durch die Arbeiten von KAJIGAESHI und KANEMASA [30] bekannt, daß Pyrido[2,1-*a*]isoindol (**129**) 1,3-dipolare Cycloadditionen und MICHAEL-Additionen mit elektronenarmen Acetylenen und Olefinen gibt, die eine Formulierung als N-Ylid rechtfertigen.

Da **117** auf dem oben gezeigten Weg nur mit einer chromatographisch nicht zu entfernenden Verunreinigung durch 2-Phenylpyridin erhalten werden konnte, wurde eine alternative Synthese von analysenreinem **117** entwickelt (Abb. 41).

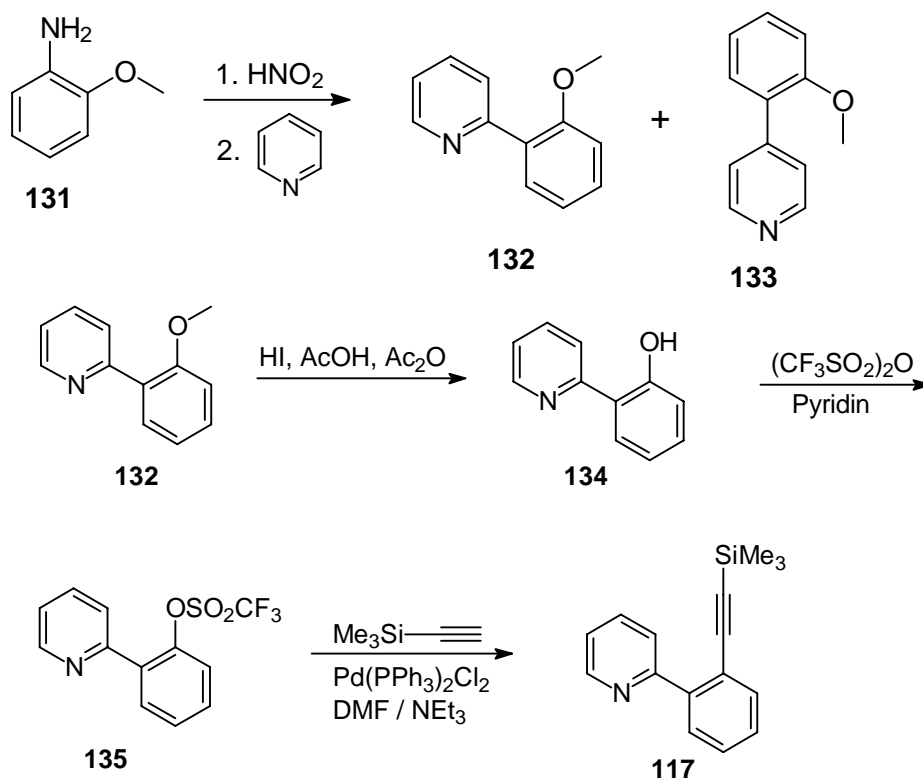


Abb. 41: Synthese von analysenreinem 2-(2-Trimethylsilylethynylphenyl)-pyridin (**117**)

Die Gesamtausbeute der Synthese beträgt bezogen auf *o*-Anisidin (**131**) 6 %. Im ersten Schritt wurde eine GOMBERG-BACHMANN-Reaktion durchgeführt, die ein Gemisch aller 3 isomeren *o*-Methoxyphenyl-pyridine liefert (Versuch 40). Das Hauptprodukt **132** konnte so in 28 %iger Ausbeute gewonnen werden, **133** in 7 %. Auf eine Isolierung des nur in sehr geringer Menge vorhandenen 3-(*o*-Methoxyphenyl)-pyridins wurde verzichtet. Bei der Durchführung der Reaktion konnte im wesentlichen auf die Vorschrift von HOPFF [31] zurückgegriffen werden. Die saure Etherspaltung erfolgte in 63 % Ausbeute (Versuch 42). Anschließend wurde das Phenol **134** in 88 %iger Ausbeute in das Triflat **135** übergeführt (Versuch 43). Die folgende SONOGASHIRA-Reaktion gelang trotz kompletten Umsatzes nach wenigen Stunden nur in einer mäßigen Ausbeute von 41 % (Versuch 44). Da **117** zudem nach Chromatographie als rotbraunes Öl erhalten wurde, läßt sich darauf schließen, daß es zu Zersetzungsprozessen gekommen ist. Beim Versuch **132** über eine KUMADA-Reaktion aus 2-Chlorpyridin (**136**) herzustellen (Versuch 41) wurde überraschenderweise als Hauptprodukt



(Ausbeute: 53 %) eine Substanz isoliert, deren Spektren auf die unten dargestellte Teraryl-Struktur **138** schließen lassen (s. Abb. 42).

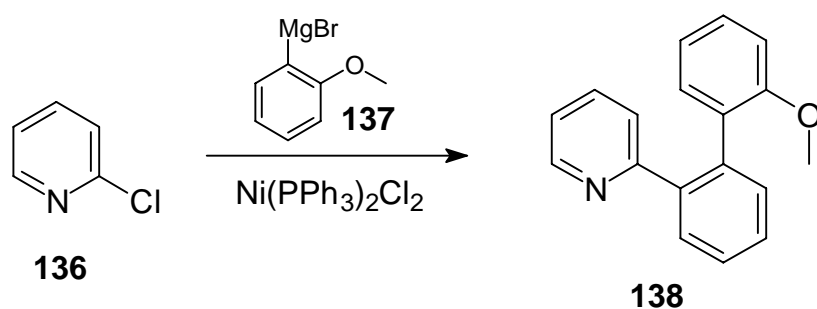


Abb. 42: Versuch der Synthese von **132** aus **136**

Dies lässt sich damit erklären, daß sich zuerst das gewünschte **132** bildet, das mit noch vorhandenem Grignard-Reagenz **137** schneller reagiert als **136** (s. Abb. 43).

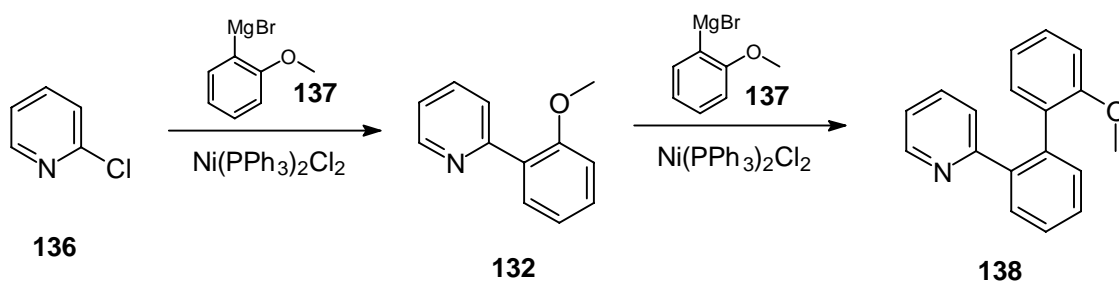


Abb. 43: Vermutlicher Verlauf der Bildung von **138** aus **136**

Für KUMADA-Reaktionen mit Methoxy-Gruppen als Abgangsgruppen sind einige Beispiele bekannt [32], allerdings wird diese Möglichkeit in der Synthese selten genutzt.

### 2.1.18 Versuch der Synthese von 2-(2-Phenylethynylphenyl)-pyridin (**143**)

Da eine Synthese von **143** aus dem Triflat durch SONOGASHIRA-Reaktion scheiterte, wurde der in Abb. 44 gezeigte Weg eingeschlagen.

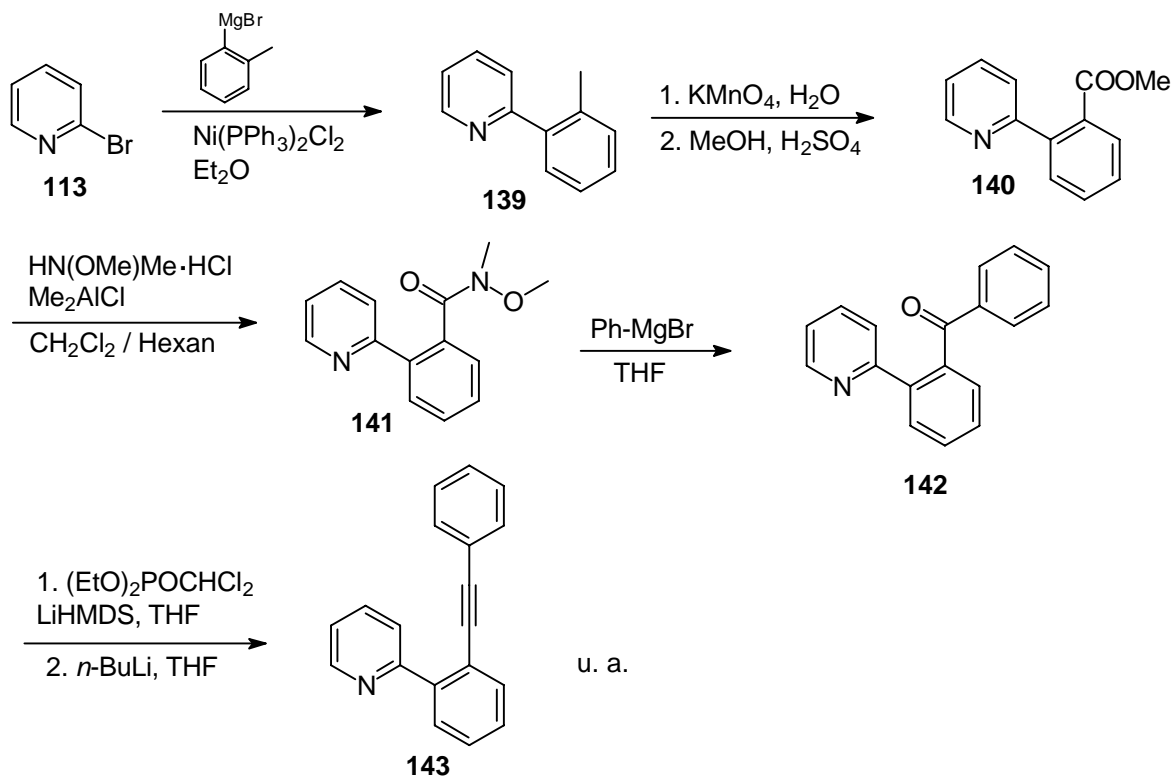


Abb. 44: Versuch der Synthese von 2-(2-Phenylethynylphenyl)-pyridin (**143**)

Die Biaryl-Einheit wird über eine nickel-katalysierte KUMADA-Reaktion in einer Ausbeute von 69 % aufgebaut (Versuch 46). Die Oxidation der Methylgruppe mit anschließender Veresterung zu **140** gelingt in einer Gesamtausbeute von 70 % (Versuch 47). Die Umwandlung des Esters in das WEINREB-Amid **141** wurde nach der Methode von SHIMIZU und NAKATA [33] in einer Ausbeute von 82 % durchgeführt (Versuch 48). Das Keton **142** wird in nur mäßiger Ausbeute von 48 % aus **141** erhalten (Versuch 49). Für die Eintopf-Umwandlung von **142** in **143** wurde die Methode von SAVIGNAC [34] angewandt, wobei ein Gemisch erhalten wurde, aus dem **143** nicht in reiner Form isoliert werden konnte (Versuch 50). Bei der Methode handelt es sich um eine Sequenz aus WITTIG-HORNER-EMMONS-Reaktion und FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL-Umlagerung (s. Abb. 45).

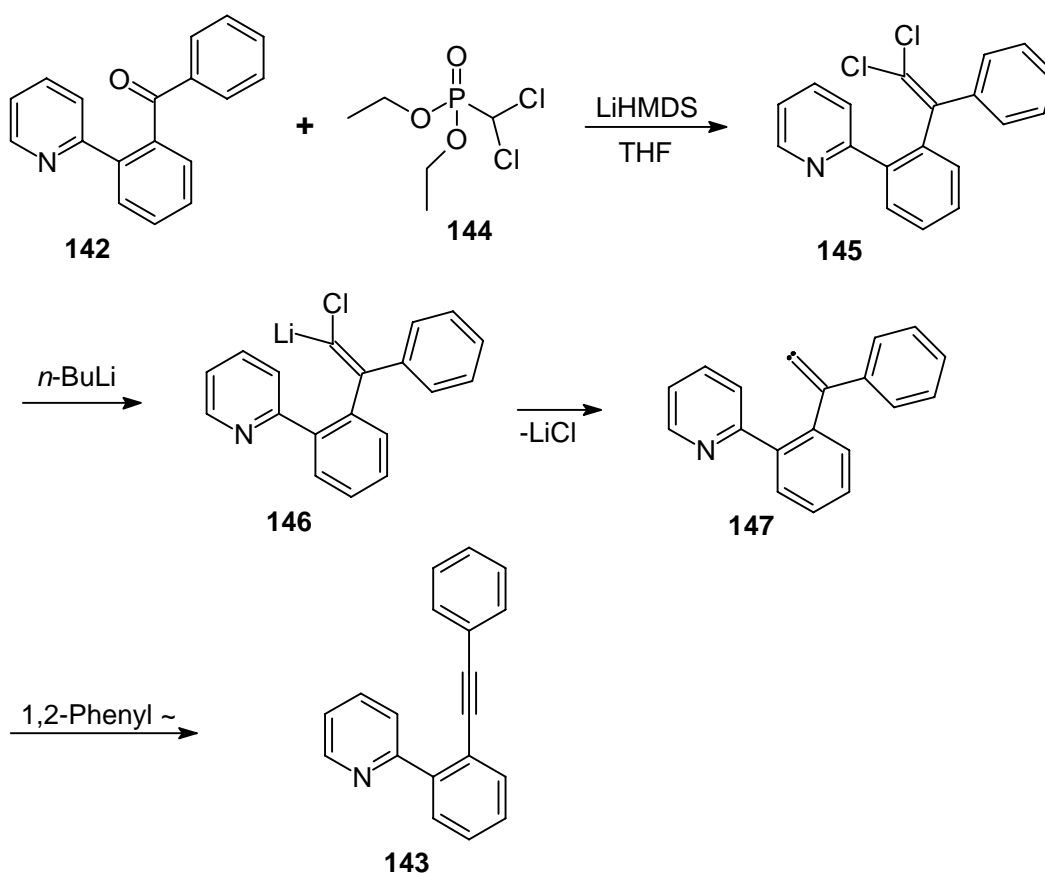


Abb. 45: Verlauf der Synthese von **143** aus **142**

Das Keton **142** wird dabei durch Umsetzung mit **144** in das geminale Dichlorid **145** übergeführt, das in einer Eintopf-Reaktion einem Metall-Halogen-Austausch unterzogen wird. Das lithiierte Alken **146** eliminiert nun  $\text{LiCl}$  unter Bildung des Vinylidencarbens **147**, das sich durch 1,2-Phenylverschiebung zum Alkin **143** stabilisiert. GC MS-Analytik des Gemisches, das nach Säulenchromatographie erhalten wurde zeigte, daß das gewünschte Alkin das Hauptprodukt darstellte. Von den mindestens 3 anderen Substanzen ist eine als das Ausgangsketon **142** zu identifizieren. Dies zeigt, daß die WITTIG-HORNER-EMMONS-Reaktion nicht vollständig verlief. Sterische Hinderung im Keton **142** könnte die Ursache dafür sein. Allerdings wäre zu erwarten, daß nicht abreagiertes Keton anschließend mit  $n$ -Butyllithium zum tertiären Alkohol weiterreagiert.

### 2.1.19 Synthese von 4-(2-Ethynylphenyl)-pyridin (**149**)

Die Synthese von **149** ist in Abb. 46 dargestellt.

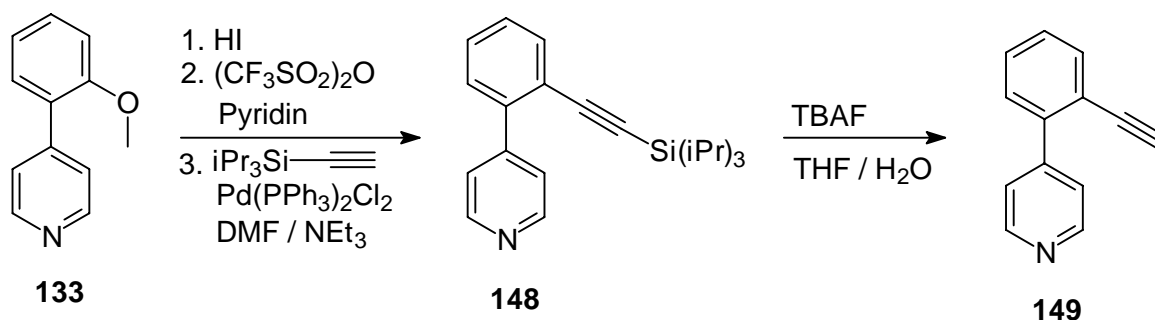


Abb. 46: Synthese von 4-(2-Ethynylphenyl)-pyridin (**149**)

Die Gesamtausbeute der Synthese beträgt bezogen auf *o*-Anisidin 3 %. Das TiPS-geschützte Alkin **148** wird dabei über 3 Schritte (Etherspaltung / Umwandlung in das Triflat / SONOGASHIRA-Kupplung) aus **133** in 58 % Ausbeute erhalten (Versuch 51). Die Entfernung der Schutzgruppe mittels TBAF gelingt mit einer Ausbeute von 84 % (Versuch 52).

### 2.1.20 Pyrolyse von **149** (Versuch 53)

Die Pyrolyse bei 810 °C und 0.5 mbar ergibt als Hauptprodukt Benz[*f*]isochinolin (**150**) mit einer Ausbeute von 33 %. Die HPLC-Analyse zeigt noch 5 Nebenprodukte von denen sich eines durch Vergleich des UV-Spektrums als das [2+2]-Dimer des Benzopentalens **151** erweist (Abb. 47).

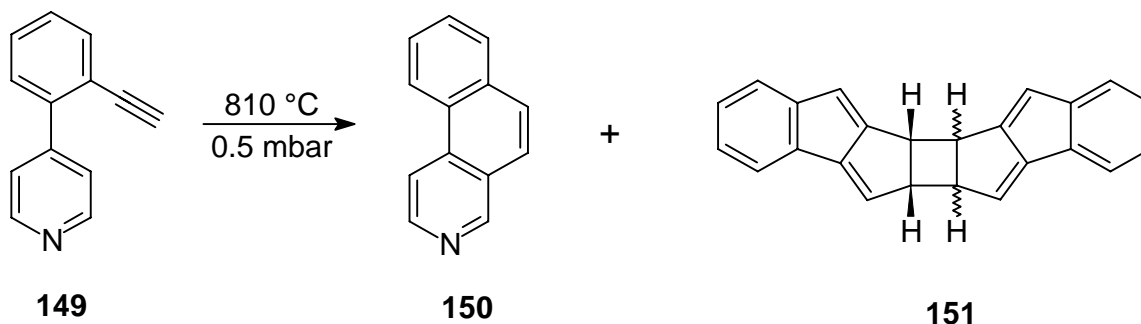


Abb. 47: Verlauf der Pyrolyse von **149**

Benz[*f*]isochinolin (**150**) könnte sich dabei über das Vinylidencarben **152** oder die Isobenzol-Zwischenstufe **153** gebildet haben (s. Abb. 48).

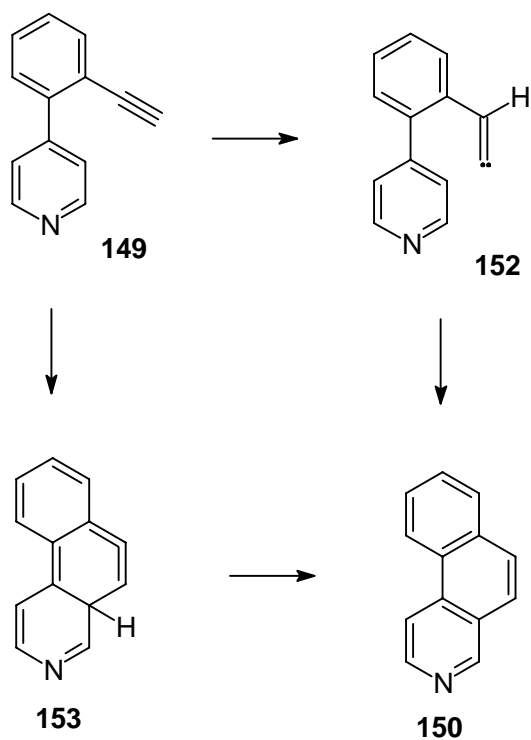


Abb. 48: Mögliche Mechanismen der Bildung von **150** aus **149**

Die Bildung von **151** könnte nach dem in Abb. 49 gezeigten Mechanismus verlaufen sein.

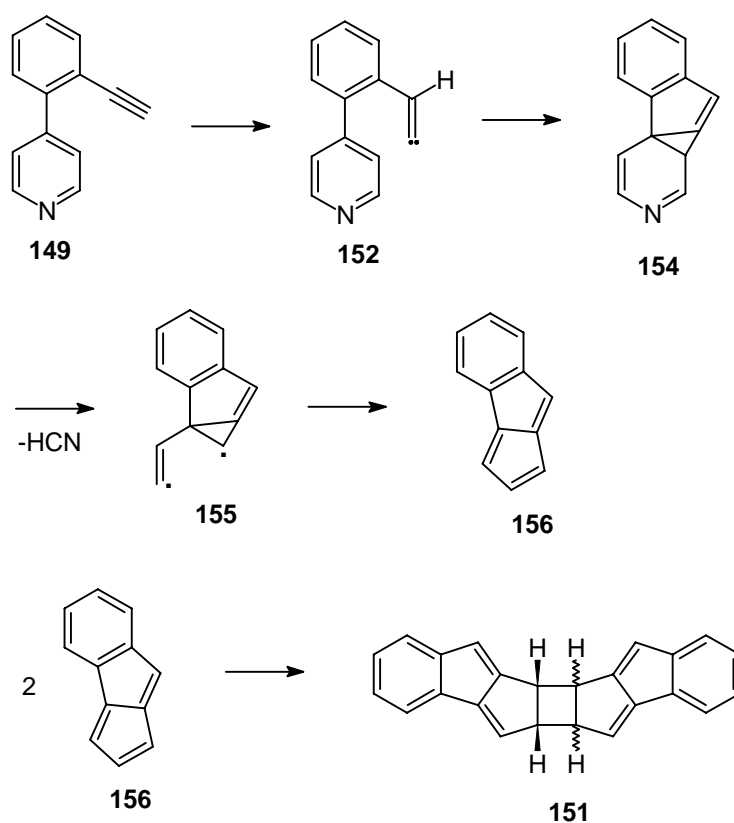


Abb. 49: Möglicher Mechanismus der Bildung von **151** aus **149**

Der Mechanismus umfaßt die Bildung des Vinylidencarbens **152**, das eine [2+1]-Cycloaddition mit dem Pyridin-Ring eingeht zum hochgespannten Intermediat **154**. In **154** ist nun die Aromatizität des Pyridin-Ringes aufgehoben, was die radikalische Abspaltung von HCN erleichtert. Das zurückbleibende Diradikal **155** kann nun eine Vinylcyclopropan-Umlagerung eingehen und somit das Benzopentalen **156** bilden, welches in der Kühlfalle mit einem zweiten Molekül eine [2+2]-Cycloaddition eingeht.

### 2.1.21 Synthese von 3-(2-Ethynylphenyl)-pyridin (**159**)

Die Synthese von **159** ist in Abb. 50 dargestellt.

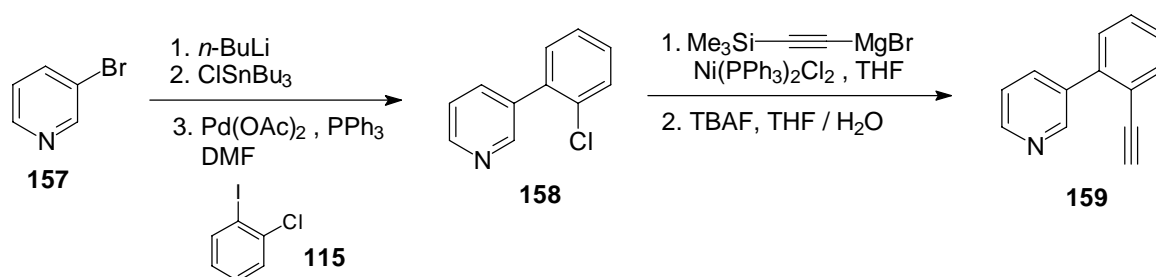


Abb. 50: Synthese von 3-(2-Ethynylphenyl)-pyridin (**159**)

Die Gesamtausbeute der Synthese beträgt 21 %. Das kommerziell erhältliche 3-Brompyridin (**157**) wird durch Metall-Halogen-Austausch und anschließender Stannylierung in das Stannan übergeführt, welches eine STILLE-Reaktion mit  $o$ -Chloriodbenzol (**115**) eingeht. Die Ausbeute für diesen Schritt beträgt 43 %, bezogen auf 3-Brompyridin (Versuch 54). Die anschließende Sequenz aus KUMADA-Kupplung und fluorid-induzierter Entschützung gelingt in 48 % Ausbeute, wobei die KUMADA-Reaktion nur sehr langsam abläuft und deshalb 13 d Reaktionszeit benötigt (Versuch 55).

### 2.1.22 Pyrolyse von **159** (Versuch 56)

Die Pyrolyse bei 820 °C und 0.1 mbar ergibt als Produkte, Benzo[*f*]chinolin (**160**) (Ausbeute: 12 %), Benz[*h*]isochinolin (**161**) (Ausbeute: 10 %) sowie das [2+2]-Dimer des Benzopentalens (**151**) (Rohausbeute: 34 %) (Abb. 51).

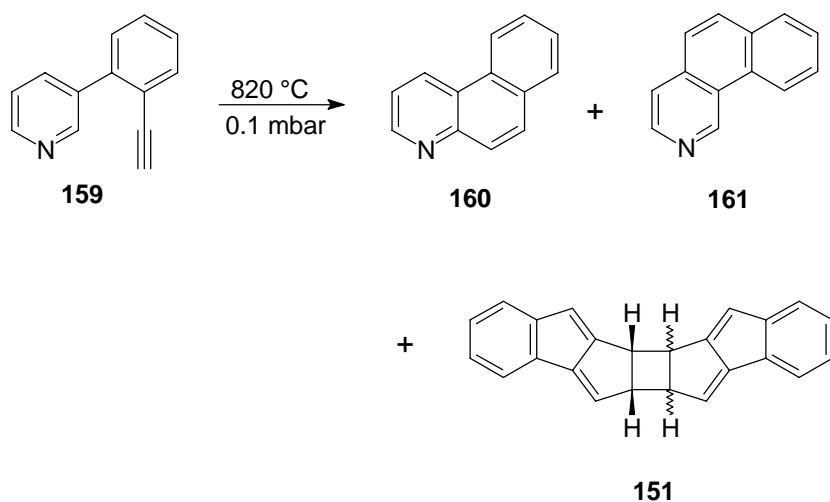


Abb. 51: Verlauf der Pyrolyse von **159**

**160** und **161** sind Produkte von erwarteten Sechsring-Cyclisierungen, die über Vinylidencarbene oder Isobenzol-Zwischenstufen verlaufen können (siehe oben). **151** hingegen muß in der Kühlfalle durch [2+2]-Cycloaddition des als sehr reaktiv bekannten Benzopentalens (**156**) entstanden sein. Benzopentalen könnte sich durch Umlagerung aus Biphenylen (**162**) gebildet haben, das wiederum das Produkt einer HCN-Eliminierung des Ausgangsmaterials sein könnte. Die Bildung von **156** aus **162** unter Pyrolyse-Bedingungen wurde von BROWN, WIERSUM und JENNESKENS berichtet [35]. Auch das Cyclobutanaphthalin **165** ist als Intermediat vorstellbar (s. Abb. 52).



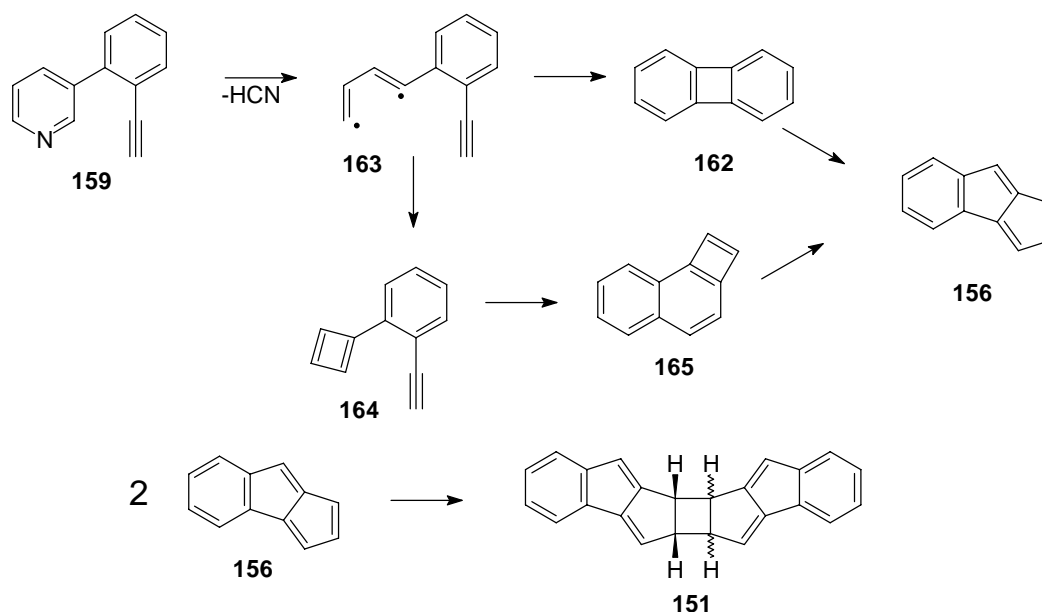


Abb. 52: Mögliche Mechanismen der Bildung von **151** aus **159**

Benzopentalen könnte auch auf einem anderen Weg ausgehend vom oben dargestellten Diradikal **163** entstehen. Eine 1,3-Wasserstoffverschiebung würde zu einem Enin **166** führen, das durch zweimalige Acetylen-Vinylidencarben-Umlagerung mit anschließender Fünfring-Cyclisierung Benzopentalen (**156**) ergäbe (Abb. 53).

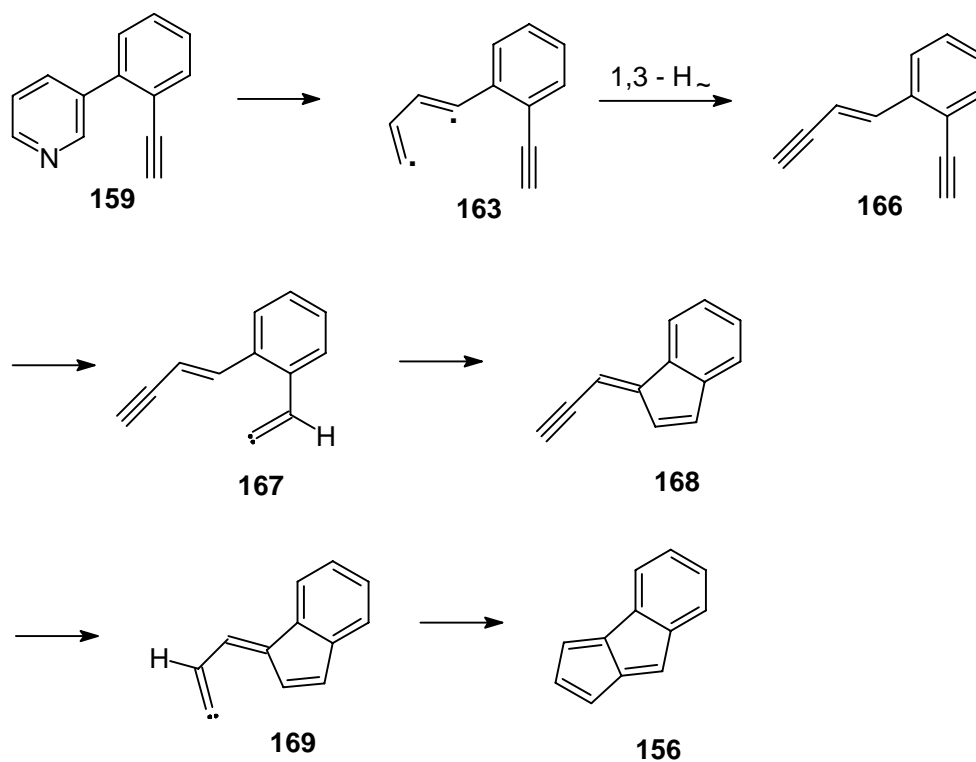


Abb. 53: Bildung von **156** aus **159** über Vinylidencarbene

Der unter 2.1.20 gezeigte Mechanismus der Bildung von **156** ist entsprechend übertragen auch hier denkbar (s. Abb. 54).

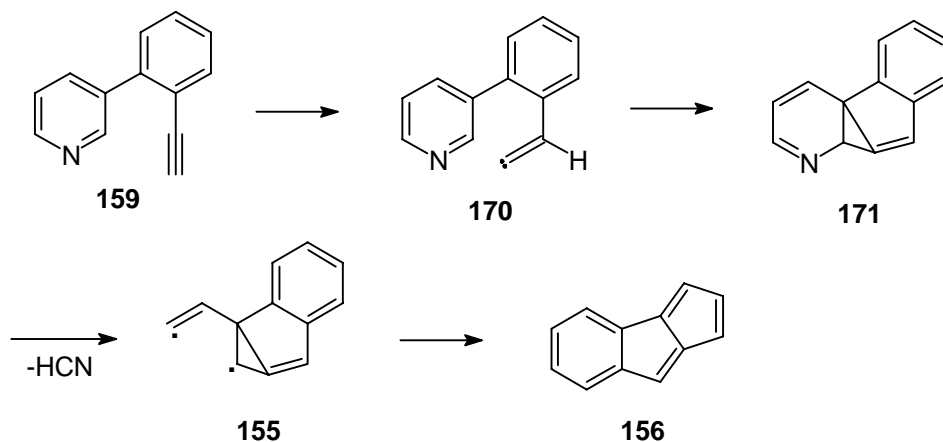


Abb. 54: Alternativer Mechanismus der Bildung von **156** aus **159**

### 2.1.23 Synthese von 2-Phenyl-3-ethinyl-pyridin (**174**)

Die Synthese von **174** ist in Abb. 55 dargestellt.

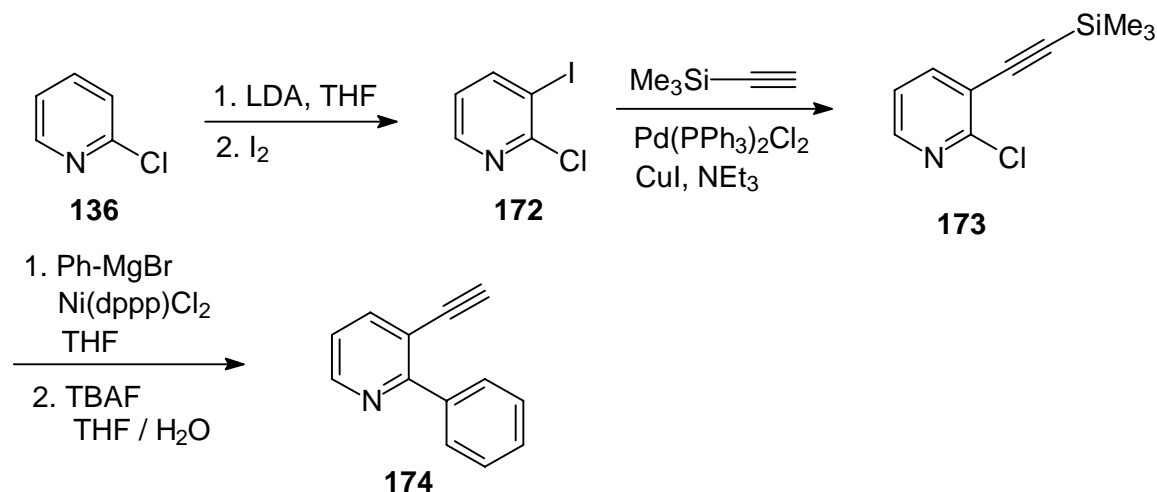


Abb. 55: Synthese von 2-Phenyl-3-ethinyl-pyridin (**174**)

Im ersten Schritt wird 2-Chlorpyridin (**136**) nach der Methode von QUÉGUINER [36] mittels LDA in Position 3 lithiiert und anschließend iodiert. Dies gelingt nur in mäßiger Ausbeute von 31 % (Versuch 57). Die Einführung der TMS-Ethinylgruppe mittels SONOGASHIRA-Reaktion verläuft praktisch quantitativ (Versuch 58). Die

Aryl-Aryl-Kupplung durch KUMADA-Reaktion hingegen gelingt nur in einer Ausbeute von 24 % (zusammen mit der anschließenden Entschützung der Ethinyl-Gruppe) (Versuch 59).

#### 2.1.24 Pyrolyse von **174** (Versuch 59)

Die Pyrolyse bei 820 °C und 0.3 mbar ergibt als Hauptprodukt (Ausbeute: 58 %) Benzo[*h*]chinolin (**175**) und einen tiefblauen Feststoff, dessen spektroskopische Daten auf die abgebildete Struktur eines Pyridoazulens **176** (Ausbeute: 9 %) hinweisen (Abb. 56).

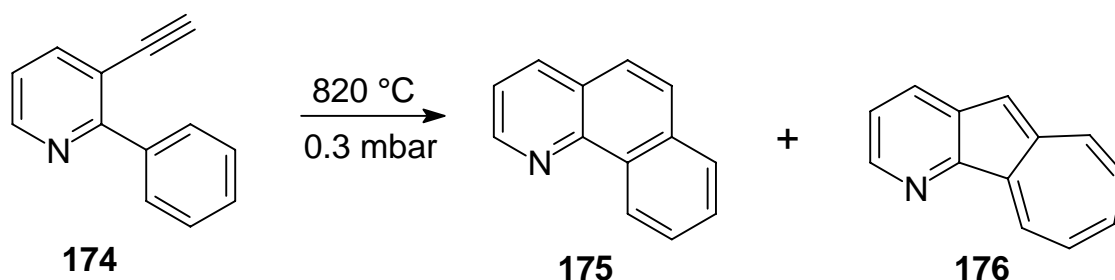


Abb. 56: Verlauf der Pyrolyse von **174**

Die Entstehung von Benzo[*h*]chinolin (**175**) lässt sich sowohl über eine Isobenzol-Zwischenstufe mit anschließender 1,3-H-Verschiebung als auch über die C,H-Insertion eines Vinylidencarbens erklären. Die Bildung des Azulen-Derivats **176** verläuft vermutlich über eine [2+1]-Cycloaddition eines Vinylidencarbens mit anschließender Öffnung des 3-Rings (s. Abb. 57).

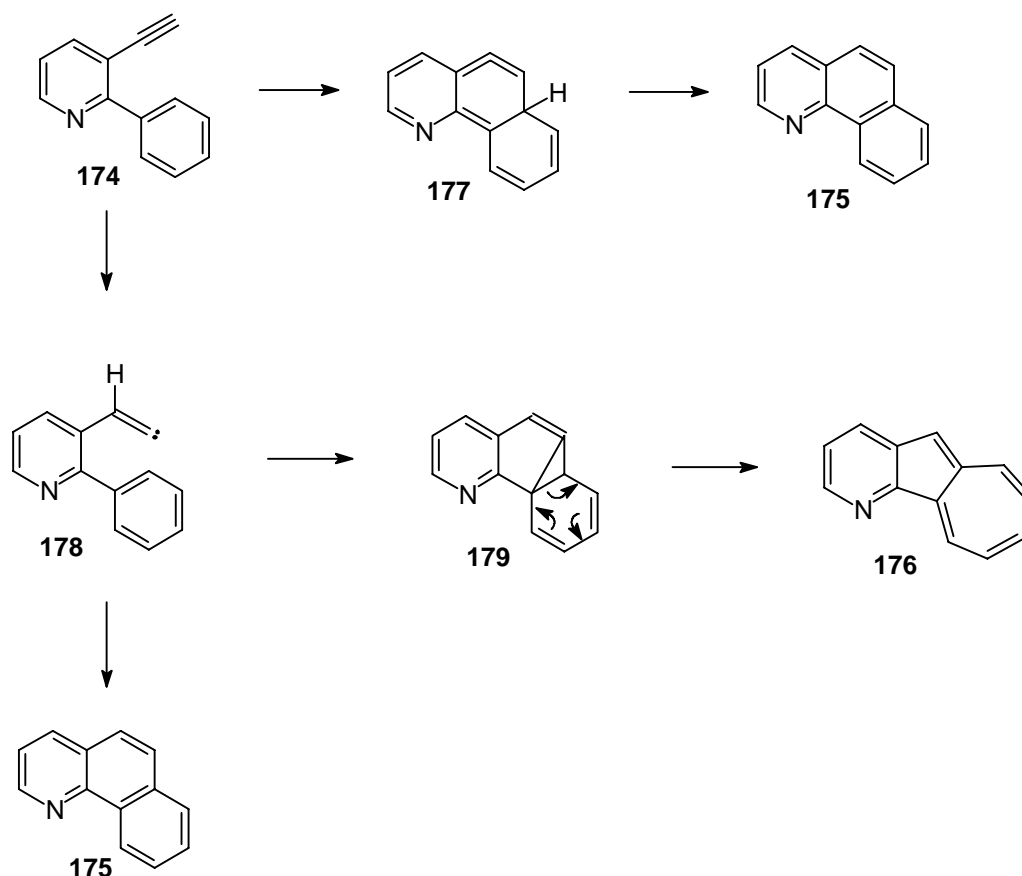


Abb. 57: Mögliche Mechanismen der Bildung von **175** und **176** aus **174**

Das Pyridin **174** verhält sich somit ganz ähnlich wie 2-Ethynylbiphenyl (**22**), bei dessen Pyrolyse BROWN [4] Phenanthren (**2**) und 1,2-Benzazulen (**23**) als Produkte fand. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Pyridin-Derivaten wird hier kein Produkt einer HCN-Eliminierung gefunden. Dies ist damit zu erklären, daß im Falle des Vinylidencarbon-Mechanismus die Aromatizität des Pyridin-Ringes über den gesamten Reaktionsverlauf erhalten bleibt. Somit wäre die Abspaltung von HCN aus einem aromatischen System nötig, was energetisch weniger günstig wäre.

### 2.1.25 Versuch der Synthese von 2-(2-Ethynylphenyl)-chinolin (**180**)

Die Versuche **180** zu synthetisieren endeten bei den TMS- bzw. TiPS-geschützten Alkinen, die bei der Entfernung der Schutzgruppe jeweils zu einem Gemisch vieler Substanzen führten, in dem kein endständiges Alkin nachweisbar war (Abb. 58).

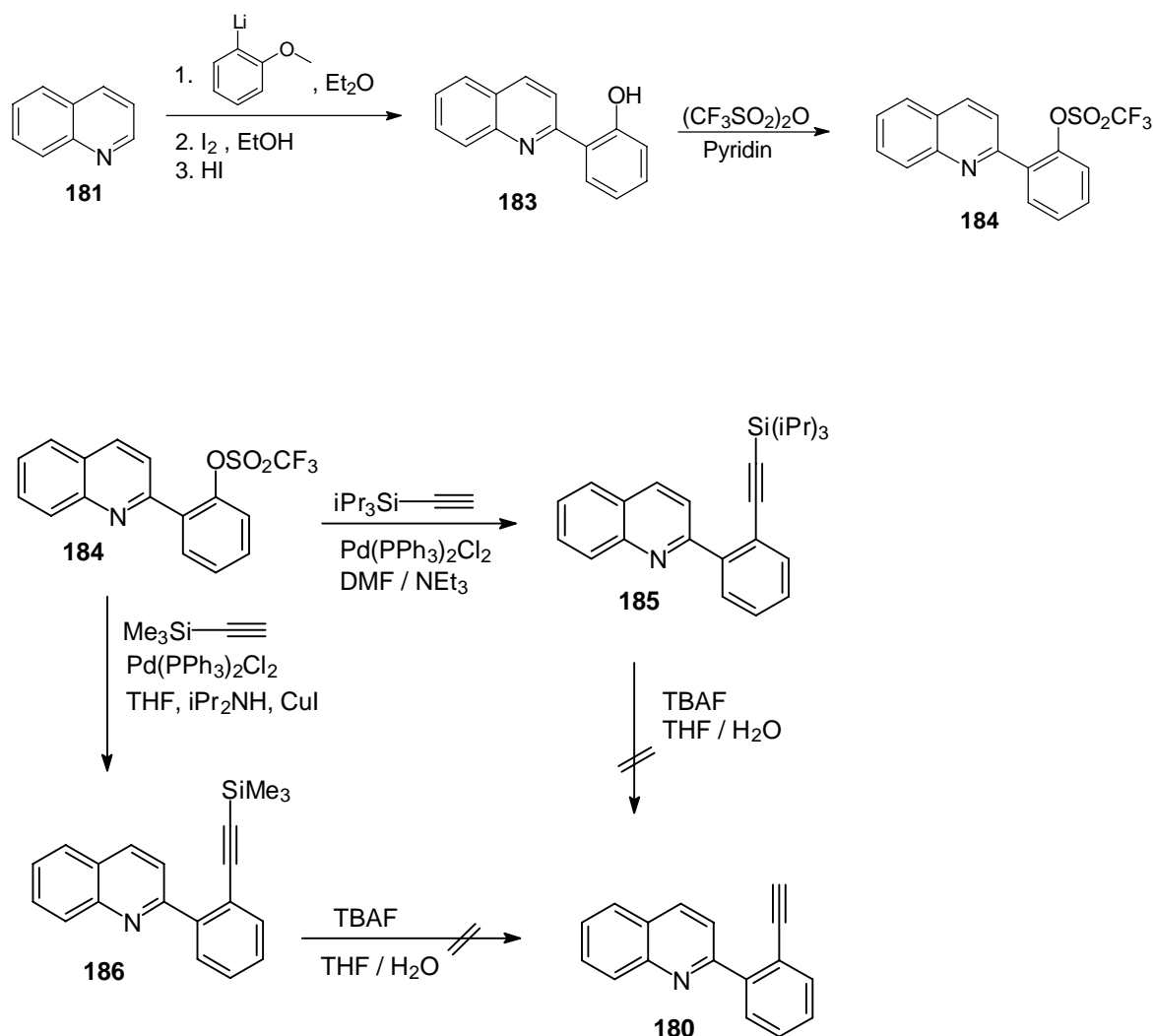


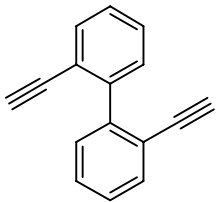
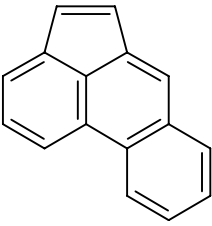
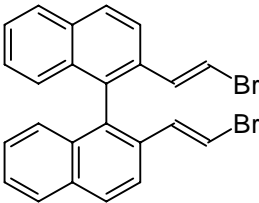
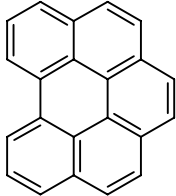
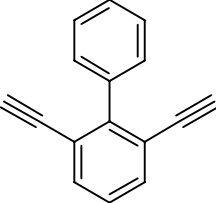
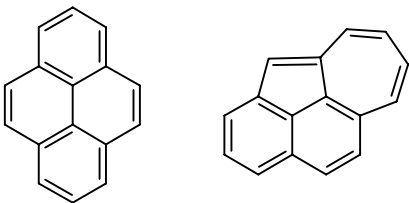
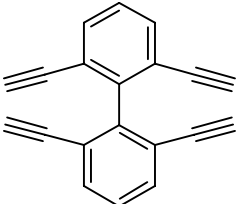
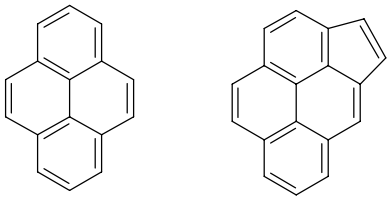
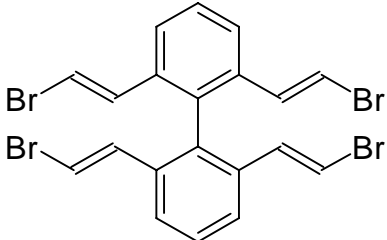
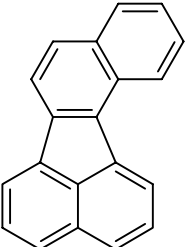
Abb. 58: Versuche zur Synthese von **180**

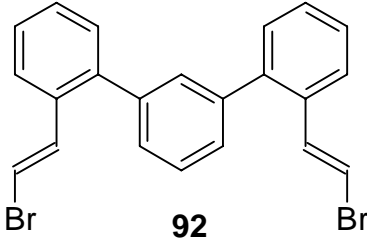
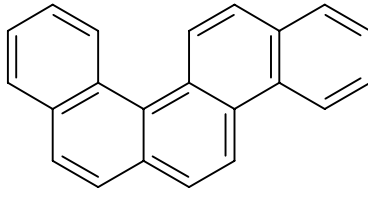
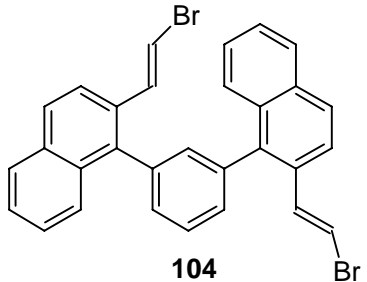
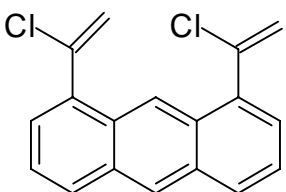
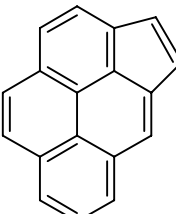
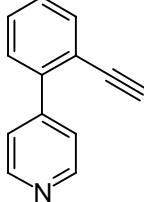
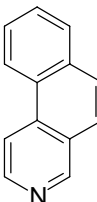
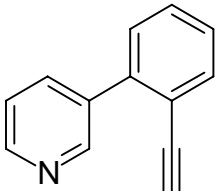
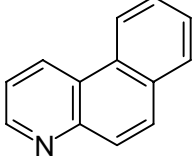
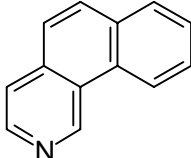
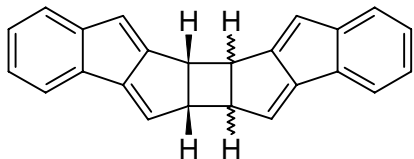
Die Synthesen beginnen mit der Addition von 2-Lithioanisol (**182**) (hergestellt durch Metall-Halogen-Austausch von 2-Bromanisol mit *n*-Butyllithium) an Chinolin (**181**). Nach Dehydrierung des 1,2-Dihydrochinolin-Derivates mit Iod und Etherspaltung mit Iodwasserstoffsäure wird 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-Chinolin (**183**) in einer Ausbeute von 29 % ab Chinolin erhalten. Die Umwandlung in das Triflat **184** mit der Standardmethode Tf2O in Pyridin gelingt praktisch quantitativ. Die SONOGASHIRA-Kupplung mit TiPS-Acetylen

verläuft in sehr guter Ausbeute von 92 %. Für die Entfernung der TiPS-Gruppe werden jedoch etwas drastische Bedingungen benötigt. Das TMS-geschützte Analogon **186** wird ebenfalls durch SONOGASHIRA-Kupplung erhalten, jedoch nur in einer Ausbeute von 49 %. Die Entschützung gelingt hier schon bei Raumtemperatur, wobei allerdings in beiden Fällen die Zersetzung so schnell verläuft, daß kein endständiges Alkin nachzuweisen ist. **180** scheint daher wie das entsprechende Pyridin-Derivat **119** sehr instabil zu sein. Hier läßt sich jedoch aufgrund der Komplexität des Reaktionsgemisches kein Zersetzungsprodukt identifizieren.

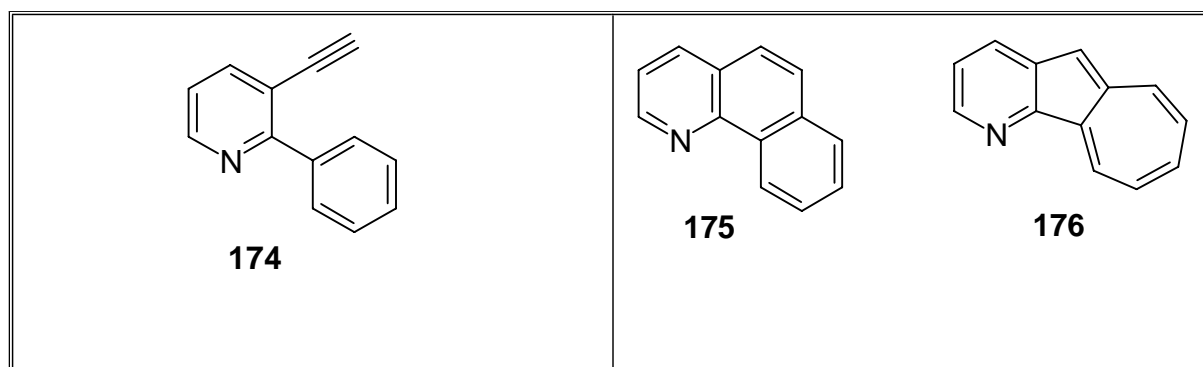
## 2.2 Zusammenfassung

Tab. 1 zeigt die in dieser Arbeit pyrolysierten Alkine bzw. Halogenolefine und die dabei erhaltenen Hauptprodukte.

Edukt	Hauptprodukte
 <p style="text-align: center;"><b>43</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>44</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>58</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>15</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>81</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>6</b>                      <b>82</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>66</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>6</b>                      <b>7</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>65</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>12</b></p>

 <p><b>92</b></p>	 <p><b>100</b></p>
 <p><b>104</b></p>	<p>kein Produkt identifizierbar</p>
 <p><b>107</b></p>	 <p><b>7</b></p>
 <p><b>149</b></p>	 <p><b>150</b></p>
 <p><b>159</b></p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>160</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>161</b></p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  <p><b>151</b></p> </div>





Tab. 1: Untersuchte Substanzen und Hauptprodukte der Pyrolysen

Die im Temperaturbereich von 800 bis 910 °C durchgeführten Pyrolysen zeigten, daß das Hochtemperaturverhalten aromatischer Alkine bzw. Halogenolefine nur zum Teil vorhersagbar ist. Bei der Pyrolyse von **43** wurde als Hauptprodukt Pyren (**6**) erwartet, das jedoch nur in Spuren nachweisbar war. Stattdessen konnte als Hauptprodukt das nicht erwartete Acephenanthrylen (**44**) isoliert werden. Beim Versuch der Übertragung auf das entsprechende Binaphthylanalogon mit Hilfe des Precursors **58** wurde der fast vollständige Verlust einer C<sub>2</sub>-Einheit festgestellt. Während **92** die erwarteten Sechsring-Cyclisierungen zeigte, konnte beim größeren System **104** praktisch nur Verrußung festgestellt werden. Dies zeigt, daß der Molekülgröße bei der Vakuumpyrolyse deutliche Grenzen gesetzt sind. Die Pyrolyse von **107** lehrte, daß Gerüstumlagerungen der primär gebildeten Cyclisierungsprodukte praktisch quantitativ verlaufen können. Die Maskierung der Dreifachbindung als 2-Bromvinyl-Gruppe statt der meistens verwendeten 1-Chlorvinyl-Gruppe hat sich insofern bewährt als die Bromolefine beim Verdampfungsprozeß nur eine geringe Neigung zur Zersetzung zeigen. Der Vergleich der Pyrolysate von **65** und **66** brachte jedoch auch die Erkenntnis, daß nicht immer mit einer schnellen kompletten Eliminierung zum Alkin gerechnet werden kann, so daß Konkurrenzreaktionen möglich werden. Die Pyridin-Derivate **149**, **159** und **174** bilden alle bei der Pyrolyse Sechsringe. Bei **149** und **159** wurden auch Fragmentierungen des Heterocyclus unter formalem Verlust von Blausäure festgestellt, die letztendlich zum [2+2]-Dimer (**151**) des Benzopentalens führen. Die Synthese des 2-(*o*-Ethinylphenyl)-pyridins (**119**) scheitert ebenso, wie die Synthese des entsprechenden Chinolin-Analogons **180** an mangelnder Stabilität. Die intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem N-Atom des Heterocyclus und der endständigen Dreifachbindung führt offenkundig zu schnellen Sekundärreaktionen. Die Entstehung des im Falle von **119** gebildeten Indolizidin-Derivates **118** wirft Fragen nach dem Mechanismus auf.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Allgemeine Arbeitstechniken

**Blitz-Vakuum-Pyrolysen** wurden mit einer Standard-Apparatur durchgeführt, wie sie in Abb. 59 schematisch dargestellt ist.

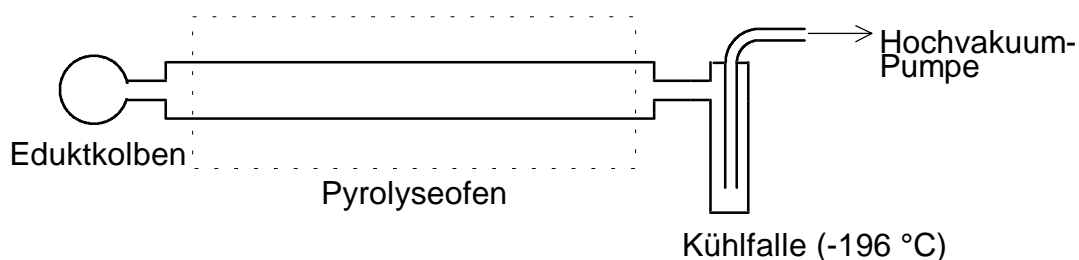


Abb. 59: Schema einer Apparatur zur Blitz-Vakuum-Pyrolyse

Der Pyrolyseofen der Fa. HERAEUS ist mit einer digitalen Temperaturanzeige mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  K ausgestattet. Das Pyrolyserohr besteht aus Quarzglas (60 cm beheizte Zone, ca. 4 cm Innendurchmesser). Zur Verdampfung dient eine Luftheizung vom Typ BÜCHI GKR-50. Die Pyrolysate werden mit einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff,  $-196$  °C) aufgefangen. Zur Vakuumerzeugung dient eine Drehschieberölpumpe.

**Schmelzpunkte** wurden mit einer Apparatur des Typs MEL-TEMP II der Fa. LABORATORY DEVICES bestimmt und sind nicht korrigiert.

**Analytische Dünnschichtchromatographie** wurde mit Fertigfolien des Typs Polygram SIL G/UV<sub>254</sub> (Schichtdicke: 0.25 mm) oder Polygram Alox N/UV<sub>254</sub> (Schichtdicke: 0.2 mm) der Fa. MACHEREY- NAGEL durchgeführt.

Für **Säulenchromatographie** wurde Kieselgel 60 (70-230 mesh) der Fa. MERCK angewandt.

**NMR-Spektren** wurden mit einem Gerät des Typs BRUKER AC 200 F ( $^1\text{H}$  NMR mit 200.1 MHz,  $^{13}\text{C}$  NMR mit 50.3 MHz) oder BRUKER AM 400 ( $^1\text{H}$  NMR mit 400.1 MHz,  $^{13}\text{C}$  NMR mit 100.6 MHz) gemessen. Für die Multiplizitäten gelten die folgenden

Abkürzungen: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett).

Für  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren sind die Multiplizitäten der  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung angegeben, die aufgrund der  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung nicht im Spektrum zu sehen sind.

**Massenspektren** wurden auf einem Gerät des Typs FINNIGAN MAT 8430 mit der Elektronenstoß-Ionisationsmethode (70 eV) aufgenommen. Die Präzisionsmassen wurden nach der peak-matching-Methode und einer Auflösung von 10000 (10%-Tal-Definition) bestimmt. Als Referenz diente Perfluorkerosin.

**IR-Spektren** wurden mit einem NICOLET 320 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Für die Intensitäten der Absorptionsbanden gelten die Abkürzungen s (strong), m (medium) und w (weak).

Die Aufnahme der **UV/Vis-Spektren** erfolgte mit einem Gerät vom Typ HEWLETT PACKARD 8452 DIODE ARRAY.

**Elementaranalysen** wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der TU Braunschweig bestimmt.

**Analytische HPLC** wurde an einer Trennsäule Nucleosil 100-7 Octadecylphase der Fa. MACHEREY-NAGEL & CO mit einer Intelligent Pump L-6200 und einem Photo Diode Array Detector L-3000 der Fa. HITACHI durchgeführt.

**Analytische Gaschromatographie** wurde mit einem Dani 86.10 HT-Chromatographen mit einer OV-1-Kapillarsäule durchgeführt.

**GC/MS-Spektren** wurden mit einem CARLO ERBA HRGC 5160-Gaschromatographen aufgenommen, der mit einem FINNIGAN MAT 4515 (EI, 40 eV) gekoppelt war.

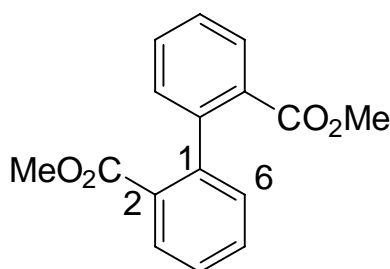
**Röntgenstrukturanalysen** wurden entweder mit einem SIEMENS R3 mit LT-2 Tieftemperaturaufsatz oder einem STOE STADI-4 Diffraktometer vorgenommen. Dabei wurde  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm verwendet.

## 3.2 Beschreibung der Versuche

### 3.2.1 Diphenensäuredimethylester (**39**) - Versuch 1

10.18 g (42.0 mmol) Diphenensäure wird in 150 ml MeOH gelöst, die Lösung mit 10 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird auf ca. 50 ml eingeeengt, auf Eis gegossen und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die organische Phase wird mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

Ausbeute: 9.5 g (35.1 mmol, 84 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 3.61 (s, 6H,  $\text{COOCH}_3$ ); 7.20 (dd,  $J_{6\text{-H}/4\text{-H}} = 1.2$  Hz,  $J_{6\text{-H}/5\text{-H}} = 7.4$  Hz, 2H, 6-H, 6'-H); 7.38-7.58 (m, 4H, 4-H, 5-H, 4'-H, 5'-H); 8.01 (dd,  $J_{3\text{-H}/5\text{-H}} = 1.1$  Hz,  $J_{3\text{-H}/4\text{-H}} = 7.9$  Hz, 2H, 3-H, 3'-H)

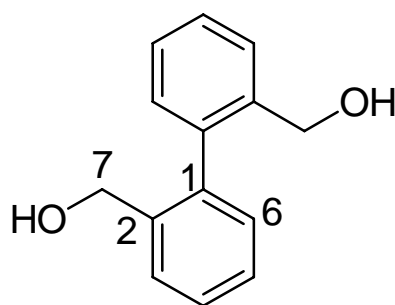
Die Substanz ist literaturbekannt [37].

### 3.2.2 2,2'-Bis-(hydroxymethyl)-1,1'-biphenyl (**40**) - Versuch 2

Eine Suspension von 1.6 g (42.2 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird mit einer Lösung von 5.28 g (19.5 mmol) **39** in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  so langsam versetzt, daß der Ether schwach siedet.

Anschließend wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Es wird mit Ethylacetat, dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und extraktiv zwischen  $\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verteilt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

Ausbeute: 3.87 g (18.1 mmol, 92 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 2.84 (s, 2H, OH); 4.36 (s, 4H, 7-H, 7'-H); 7.13-7.17 (m, 2H); 7.30-7.52 (m, 6H)

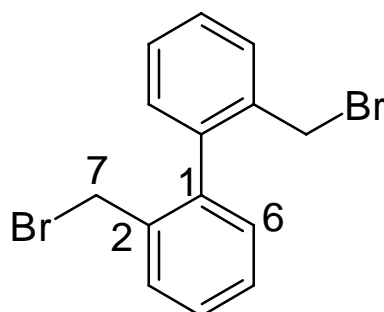
$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 62.6 (t, C-7, C-7'); 127.6 (d); 128.0 (d); 129.5 (d); 129.6 (d); 138.6 (s); 139.9 (s)

Die Substanz ist literaturbekannt [38].

### 3.2.3 2,2'-Bis-(brommethyl)-1,1'-biphenyl (**41**) - Versuch 3

3.87 g (18.1 mmol) **40** wird bei 90 °C portionsweise zu 200 ml konz. HBr gegeben und die Mischung 20 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden die entstandenen Kristalle abgesaugt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 5.66 g (16.6 mmol, 92 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 4.19 (d,  $J$  = 10.0 Hz); 4.35 Hz,  $J$  = 10.0 Hz) 4.19 und 4.35 (AB-System, 4H, 7-H, 7'-H); 7.28-7.57 (m, 8H)

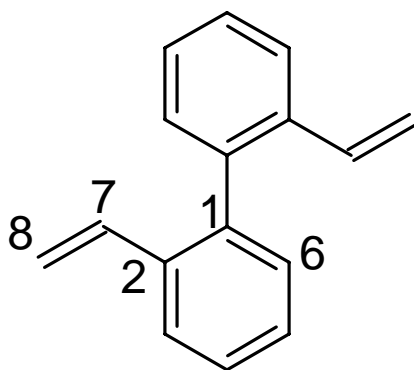
$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 32.0 (t, C-7, C-7'); 128.3 (d); 128.7 (d); 130.1 (d); 130.7 (d); 135.9 (s); 139.4 (s)

Die Substanz ist literaturbekannt [38].

### 3.2.4 2,2'-Divinyl-1,1'-biphenyl (**42**) - Versuch 4

5.45 g (16.0 mmol) **41** und 9.76 g (37.2 mmol)  $\text{PPh}_3$  werden in 20 ml DMF gelöst und die Lösung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Feststoff in einer Soxhlet-Apparatur 2 h mit Toluol und 1 h mit Pentan gewaschen. Das getrocknete Phosphonium-Salz (11.61 g, 13.4 mmol) wird in 130 ml THF suspendiert und mit 17 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (27.2 mmol *n*-Butyllithium) tropfenweise versetzt. Nach 2 h bei Raumtemp. wird HCHO im  $\text{N}_2$ -Strom (durch trockenes Erhitzen von 2 g Paraformaldehyd erzeugt) eingeleitet. Es wird anschließend noch 2 h gerührt, mit 2 ml MeOH versetzt, filtriert und eingedampft. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

Ausbeute: 2 g (9.7 mmol, 60 % ab **41**)



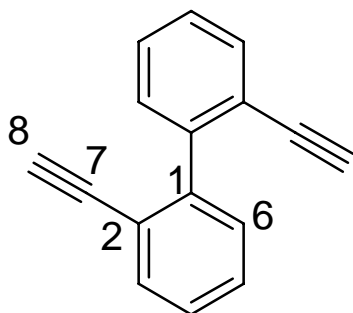
$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 5.09 (dd,  $J_{(\text{E})-8\text{-H} / (\text{Z})-8\text{-H}} = 1.2 \text{ Hz}$ ,  $J_{(\text{E})-8\text{-H} / 7\text{-H}} = 11.0 \text{ Hz}$ , 2H, (E)-8-H, (E)-8'-H); 6.64 (dd,  $J_{(\text{Z})-8\text{-H} / (\text{E})-8\text{-H}} = 1.2 \text{ Hz}$ ,  $J_{(\text{Z})-8\text{-H} / 7\text{-H}} = 17.5 \text{ Hz}$ , 2H, (Z)-8-H, (Z)-8'-H); 6.42 (dd,  $J_{7\text{-H} / (\text{E})-8\text{-H}} = 11.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{7\text{-H} / (\text{Z})-8\text{-H}} = 17.5 \text{ Hz}$ , 2H, 7-H, 7'-H); 7.12-7.39 (m, 6H); 7.64-7.68 (m, 2H)

Die Substanz ist literaturbekannt [8].

### 3.2.5 2,2'-Diethinyl-1,1'-biphenyl (**43**) - Versuch 5

2 g (9.7 mmol) **42** wird in 15 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und die Lösung bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 3.1 g (19.4 mmol)  $\text{Br}_2$  in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand in 30 ml THF gelöst. Bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von 6.36 g (56.7 mmol)  $\text{KOtBu}$  in 75 ml THF zugetropft. Es wird auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht gerührt. Es wird auf ca. 20 ml eingedampft und extraktiv zwischen  $\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verteilt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Toluol gelöst und über  $\text{SiO}_2$  filtriert. Nach Eindampfen des Filtrats wird 2 x aus heißem und 1 x aus kaltem Pentan umkristallisiert. Um ein farbloses Produkt zu erhalten wird noch 2 h in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Aktivkohle unter Rückfluß erhitzt.

Ausbeute: 0.9 g (4.4 mmol, 46 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 2.95 (s, 2H, 8-H, 8'-H); 7.28-7.41 (m, 6H); 7.59-7.63 (m, 2H)

$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 80.2 (d, C-8, C-8'); 82.6 ("s", C-7, C-7'); 121.5 (s, C-2, C-2'); 127.4 (d); 128.3 (d); 130.1 (d); 133.0 (d); 143.3 (s, C-1, C-1')

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 202 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 201 (38) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ]; 200 (42) [ $\text{M}^+ - 2\cdot\text{H}$ ]

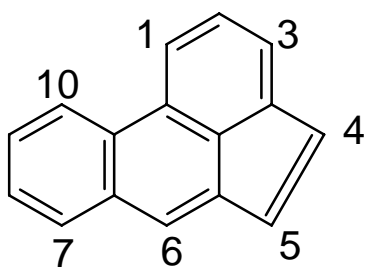
Die Substanz ist literaturbekannt [8].

### 3.2.6 Pyrolyse von **43** - Versuch 6

Bei 0.03 mbar und einer Ofentemperatur von  $800\text{ }^\circ\text{C}$  wird 281 mg **43** verdampft. Es wird 158 mg Pyrolysat (Massenwiederfindung: 56 %) erhalten. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ist bereits zu

erkennen, daß es sich um Acephenanthrylen (**44**) als Hauptprodukt handelt. Durch Umkristallisieren aus MeOH lassen sich 31 mg (Ausbeute: 11 %) Acephenanthrylen als rotbraune Kristalle (leicht verunreinigt) gewinnen. Die GC-MS-Analyse des Pyrolysats zeigt eine Substanz mit  $M = 178$  ( $C_{14}H_{10}$ ) und 4 Substanzen mit  $M = 202$  ( $C_{16}H_{10}$ ). Durch HPLC-UV lassen sich 6 Substanzen erkennen. Neben dem Hauptprodukt Acephenanthrylen können noch Phenanthren (**2**) und Pyren (**6**) identifiziert werden.

Spektroskopische Daten von Acephenanthrylen (**44**):



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.06$  (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H); 7.17 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H); 7.06 + 7.17 (AB-System, 4-H, 5-H); 7.54-7.66 (m, 4H); 7.93-7.96 (m, 2H); 8.34 ("d",  $J = 7.8$  Hz, 1H); 8.59 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H)

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3067$  (w); 3040 (w); 3027 (w); 2956 (w); 2921 (w); 2851 (w); 1603 (w); 1528 (w); 1466 (w); 1446 (w); 1429 (w); 1386 (w); 1354 (w); 1218 (w); 1170 (w); 1156 (w); 1091 (w); 1030 (w); 948 (w); 916 (w); 899 (m); 865 (w); 823 (m); 779 (w); 755 (s); 717 (m); 620 (w); 605 (w); 577 (w); 497 (w); 463 (w);

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 236 nm (4.00); 242 (4.37); 264 (4.43); 290 (3.91); 302 (3.92); 326 (3.81); 332 (3.84); 348 (3.85); 368 (3.89); 386 (2.93)

Die Substanz ist literaturbekannt [39].

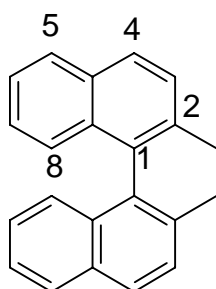
### 3.2.7 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (**54**) - Versuch 7

22.27 g (100.7 mmol) 1-Brom-2-methylnaphthalin in 80 ml eines 1:1-Gemisches von  $\text{Et}_2\text{O}$  und Benzol wird zu 2.65 g (109.1 mmol) Magnesium-Spänen (vorher mit  $\text{I}_2$  aktiviert) getropft. Kurz nach Anspringen der Reaktion kommt es zum teilweisen Ausfallen der Grignard-Verbindung. Nach 1.5-stündigem Erhitzen unter Rückfluß werden 15 ml Benzol und 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugesetzt. Es wird auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt und 0.65 g (1.0 mmol)  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  sowie



19.48 g (88.1 mmol) 1-Brom-2-methylnaphthalin zugegeben. Es wird 36 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird bei Raumtemp. 50 ml H<sub>2</sub>O und anschließend 60 ml halbkonz. HCl zugesetzt und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit 50 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Im HV werden die Naphthalin-Derivate abdestilliert. Der Rückstand wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und über SiO<sub>2</sub> filtriert. Es wird ein rötlich gefärbtes Öl erhalten, das nicht weiter gereinigt werden muß.

Ausbeute: 22.34 g (79.1 mmol, 90 %)



<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 1.93 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 6.95 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H); 7.05-7.13 (m, 2H); 7.24-7.32 (m, 2H); 7.39 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H); 7.75-7.80 (m, 4H)

<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 20.0 (q, CH<sub>3</sub>); 124.9 (d); 125.6 (d); 126.1 (d); 127.4 (d); 127.9 (d); 128.7 (d); 132.2 (s); 132.7 (s); 134.2 (s); 135.1 (s)

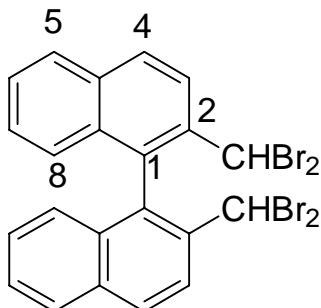
Die Substanz ist literaturbekannt [40].

### 3.2.8 2,2'-Bis-(dibromomethyl)-1,1'-binaphthyl (**55**) - Versuch 8

4.94 g (17.5 mmol) **54**, 17.4 g (97.8 mmol) NBS, 170 ml CCl<sub>4</sub> und eine Spatelspitze Benzoylperoxid werden zusammengegeben und die Reaktionsmischung 3 d unter Rückfluß erhitzt. Eine Probe zeigt unvollständigen Umsatz an (<sup>1</sup>H NMR-Analyse). Daher wird eine weitere Spatelspitze Benzoylperoxid zugegeben und weitere 2 d unter Rückfluß erhitzt. Es

wird durch eine Glasfritte filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird aus Butanon umkristallisiert.

Ausbeute: 2.4 g (4.0 mmol, 23 %)



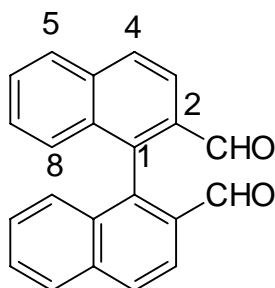
$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 6.20 (s, 2H,  $-\text{CHBr}_2$ ); 6.97 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H); 7.25-7.34 (m, 2H); 7.48-7.56 (m, 2H); 7.94 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H); 8.14 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H); 8.24 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H)

Die Substanz ist literaturbekannt [12].

### 3.2.9 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbaldehyd (**56**) - Versuch 9

2.4 g (4.0 mmol) **55** in 160 ml EtOH wird mit 2.83 g (16.7 mmol)  $\text{AgNO}_3$  in 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und die Lösung 30 min unter Rückfluß erhitzt. Es wird filtriert und fast bis zur Trockne eingedampft. Danach werden 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie gereinigt ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $R_F$  = 0.34) und ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.87 g (2.8 mmol, 70 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.24 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H); 7.34-7.42 (m, 2H); 7.60-7.68 (m, 2H); 8.02 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H); 8.13 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H); 8.21 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H); 9.65 (s, 2H, CHO)

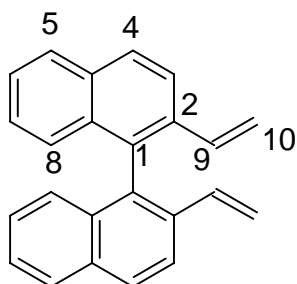
$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 122.3 (d); 127.3 (d); 127.9 (d); 128.5 (d); 129.4 (d); 129.8 (d); 133.2 (s); 133.5 (s); 135.9 (s); 139.6 (s); 191.1 (d, CHO)

Die Substanz ist literaturbekannt [12].

### 3.2.10 2,2'-Divinyl-1,1'-binaphthyl (**57**) - Versuch 10

Eine Suspension von 3 g (8.4 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 40 ml THF wird bei 0 °C mit 4.8 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (7.7 mmol *n*-Butyllithium) versetzt. Es wird 30 min bei 0 °C und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird bei 0 °C 1.18 g (3.8 mmol) **56** in 25 ml THF zugegeben, die Lösung auf Raumtemp. erwärmt und 13 h gerührt. Danach wird mit 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, eingedampft und der Rückstand extraktiv zwischen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verteilt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , PE/Toluol 3:1,  $R_F$  = 0.5) gereinigt.

Ausbeute: 0.81 g (2.6 mmol, 70 %)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 5.06 (dd,  $J_{(\text{E})-10-\text{H}} / J_{(\text{Z})-10-\text{H}} = 0.9$  Hz,  $J_{(\text{E})-10-\text{H}} / 9-\text{H} = 10.9$  Hz, 2H, (E)-10-H, (E)-10'-H); 5.77 (dd,  $J_{(\text{Z})-10-\text{H}} / J_{(\text{E})-10-\text{H}} = 0.9$  Hz,  $J_{(\text{Z})-10-\text{H}} / 9-\text{H} = 17.7$  Hz, 2H, (Z)-10-H, (Z)-10'-H); 6.27 (dd,  $J_{9-\text{H}} / J_{(\text{E})-10-\text{H}} = 11$  Hz,  $J_{9-\text{H}} / J_{(\text{Z})-10-\text{H}} = 17.6$  Hz, 2H, 9-H, 9'-H); 7.05 (dd,  $J = 0.6$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 2H); 7.18-7.22 (m, 2H); 7.39-7.43 (m, 2H); 7.88-7.96 (m, 6H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 115.1 (t, C-10, C-10'); 122.4 (d); 125.9 (d); 126.5 (d); 126.8 (d); 127.9 (d); 128.2 (d); 133.1 (s); 133.3 (s); 134.1 (s); 134.2 (s); 134.9 (d)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3081  $\text{cm}^{-1}$  (w); 3051 (m); 3039 (w); 3008 (w); 1824 (w); 1617 (w); 1507 (m); 1427 (w); 1352 (w); 1327 (w); 1228 (w); 1029 (w); 991 (m); 956 (w); 914 (s); 863 (m); 821 (s); 800 (w); 756 (s); 745 (s); 702 (w); 616 (m); 539 (w); 433 (w); 405 (w)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 244 nm (4.88); 248 (4.87); 260 (4.77); 262 (4.76); 284 (4.37); 294 (4.40); 306 (4.26); 324 (3.34)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 306 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 291 (30); 289 (28); 276 (40)

Schmp.: 100  $^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}$  (306.41)

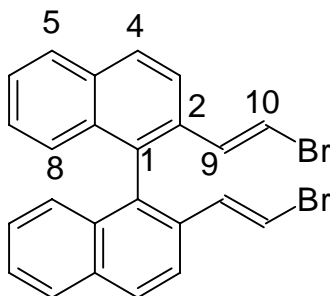
ber.: 306.141

gef.:  $306.1404 \pm 2$  ppm

### 3.2.11 E,E-Bis-2,2'-(2-bromvinyl)-1,1'-binaphthyl (**58**) - Versuch 11

0.81 g (2.6 mmol) **57** wird in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die Lösung bei  $-50$   $^{\circ}\text{C}$  langsam mit 0.85 g (5.3 mmol)  $\text{Br}_2$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Es wird auf Raumtemp. erwärmt und im Vakuum eingedampft. Der feste Rückstand wird in 20 ml THF gelöst und unter  $\text{N}_2$  mit 1.05 g (6.9 mmol) DBU versetzt, mehrere Stunden gerührt und 4 d stehengelassen. Es wird eingedampft, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit 1-molarer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, eingeengt und über eine kurze Säule ( $\text{SiO}_2$ , Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gereinigt. Durch Umkristallisation aus EtOH werden Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (s. Anhang 4.1.1).

Ausbeute: 1.06 g (2.3 mmol, 86 %)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 6.59 (d,  $J_{10\text{-H}/9\text{-H}} = 14.0$  Hz, 2H, 10-H, 10'-H); 6.81 (d,  $J_{9\text{-H}/10\text{-H}} = 13.8$  Hz, 2H, 9-H, 9'-H); 6.99 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H); 7.20-7.24 (m, 2H); 7.43-7.47 (m, 2H); 7.71 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H); 7.91 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H); 7.95 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 108.4 (d, C-10, C-10'); 122.7 (d); 126.5 (d); 126.7 (d); 127.1 (d); 128.1 (d); 128.9 (d); 132.9 (s); 133.1 (s); 133.15 (s); 133.3 (s); 135.1 (d, C-9, C-9')

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3078  $\text{cm}^{-1}$  (m); 3053 (m); 3038 (m); 3012 (w); 3010 (w); 2925 (w); 1605 (m); 1508 (m); 1425 (w); 1330 (w); 1263 (w); 1228 (m); 1219 (m); 1203 (m); 1146 (m); 1022 (w); 936 (s); 914 (m); 863 (m); 821 (m); 798 (s); 780 (s); 771 (s); 740 (s); 734 (s); 721 (s); 711 (s)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 234 nm (4.20); 246 (4.80); 254 (4.82); 260 (4.86); 268 (4.82); 278 (4.53); 290 (4.50); 298 (4.53); 308 (4.42); 332 (3.39); 350 (3.09)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 466/464/462 (4/8/4) [ $\text{M}^+$ ]; 385/383 (32/32) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ]; 304 (94) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{Br}$ ]; 303 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{Br} - \text{H}$ ]; 302 (56) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{Br} - 2 \cdot \text{H}$ ]

Schmp.: 165 °C (farbloße Kristalle)

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Br}_2$  (464.20)

ber.: C: 62.10 H: 3.47

gef.: C: 62.13 H: 3.48

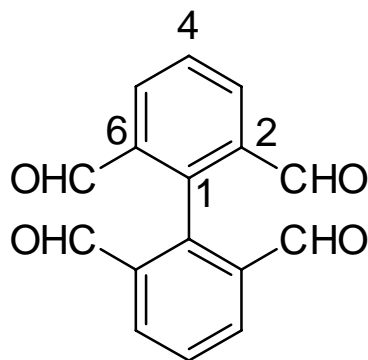
### 3.2.12 Pyrolyse von **58** - Versuch 12

Bei 0.2 mbar und einer Ofentemperatur von 910 °C wird 307 mg **58** verdampft. Es wird 132 mg Pyrolysat erhalten (Massenwiederfindung: 43 %, unter Berücksichtigung des Verlusts von 2·HBr: 66 %). Aus dem Inneren der Kühlfalle läßt sich eine kleine Menge (ca. 2 mg) einer farblosen Substanz separat ausspülen, die sich durch <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie als Phenanthren erweist. Das restliche Pyrolysat wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE/Toluol 3:1) gereinigt. Dabei werden 92 mg erhalten. Durch GC MS-Analyse läßt sich erkennen, daß es sich um ein Gemisch aus einer Substanz mit M = 276 (C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>) als eindeutiges Hauptprodukt, sowie 3 Substanzen mit M = 278 (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>) und einer Substanz mit M = 302 (C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>) handelt. Durch Vergleich mit einer Referenzsubstanz (<sup>1</sup>H NMR, GC, HPLC) läßt sich das Hauptprodukt als Benzo[ghi]perylene (**15**) identifizieren.

### 3.2.13 Biphenyl-2,2',6,6'-tetracarbaldehyd (**63**) - Versuch 13

In eine Lösung von 5.5 g (27.2 mmol) Pyren in 170 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei -80 °C 5 h lang O<sub>3</sub> eingeleitet. Mit Dünnschichtchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE) ist danach kein Substrat mehr nachweisbar. Bei -80 °C wird 15 min N<sub>2</sub> im kräftigen Strom durchgeleitet und danach 275 ml Essigsäure und 44.9 g NaI innerhalb von 30 min zugegeben. Es wird langsam erwärmt und bei 4 °C 14 h stengelassen. Danach wird mit 10%iger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und H<sub>2</sub>O gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, R<sub>F</sub> = 0.40) gereinigt. Durch langsames Eindampfen der Lösung in Et<sub>2</sub>O werden Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (s. Anhang 4.1.2).

Ausbeute: 1.7 g (6.4 mmol, 23 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.88 (t,  $J_{4\text{-H}/3\text{-H}, 5\text{-H}} = 7.7$  Hz, 2H, 4-H, 4'-H); 8.29 (d,  $J_{3\text{-H}/4\text{-H}} = 7.7$  Hz, 4H, 3-H, 5-H, 3'-H, 5'-H); 9.75 (s, 4H, CHO)

$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 129.8 (d, C-4, C-4'); 135.7 (d, C-3, C-5, C-3', C-5'); 189.5 (d, CHO)

Die quartären C-Atome sind nicht zu sehen.

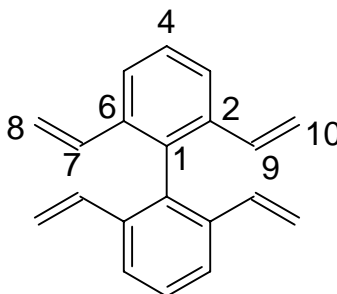
MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 266 (2) [ $\text{M}^+$ ]; 237 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CHO}$ ]

Die Substanz ist literaturbekannt [13].

### 3.2.14 2,2',6,6'-Tetravinyl-biphenyl (**64**) - Versuch 14

10.15 g (28.4 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wird in 100 ml THF suspendiert und bei 0 °C mit 17 ml 1.6-molarer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entspricht 27.2 mmol *n*-Butyllithium) tropfenweise versetzt. Es wird 3 h bei Raumtemp. gerührt, mit 0.96 g (3.6 mmol) **63** in 15 ml THF versetzt und über Nacht gerührt. Es wird 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben und die Lösung eingengt. Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird ausgeschüttelt, die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, eingedampft und über  $\text{SiO}_2$  filtriert (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Es wird durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , PE,  $R_F$  = 0.23) gereinigt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.54 g (2.1 mmol, 58 %)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 5.02 (dd,  $J_{(\text{E})\text{-8-H}/(\text{Z})\text{-8-H}} = 1.1$  Hz,  $J_{(\text{E})\text{-8-H}/7\text{-H}} = 10.9$  Hz, 4H, (E)-8-H); 5.58 (dd,  $J_{(\text{Z})\text{-8-H}/(\text{E})\text{-8-H}} = 1.1$  Hz,  $J_{(\text{Z})\text{-8-H}/7\text{-H}} = 17.4$  Hz, 4H, (Z)-8-H); 6.17 (dd,

$J_{7\text{-H} / (E)\text{-8-H}} = 11.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{7\text{-H} / (Z)\text{-8-H}} = 17.5 \text{ Hz}$ , 4H, 7-H); 7.37 (t,  $J_{4\text{-H} / 3\text{-H}, 5\text{-H}} = 7.7 \text{ Hz}$ , 2H, 4-H, 4'-H); 7.58 (d,  $J_{3\text{-H}, 5\text{-H} / 4\text{-H}} = 7.8 \text{ Hz}$ , 4H, 3-H, 5-H, 3'-H, 5'-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 114.9$  (t,  $=\text{CH}_2$ ); 124.3 (d); 127.8 (d); 134.8 (d); 135.9 (s); 137.0 (s)

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3081 \text{ cm}^{-1}$  (w); 3062 (w); 3055 (w); 3016 (w); 3005 (w); 2985 (w); 2983 (w); 2977 (w); 2974 (w); 2964 (w); 2923 (w); 2854 (w); 1839 (w); 1619 (m); 1565 (m); 1461 (m); 1412 (m); 1394 (w); 1370 (w); 1255 (w); 1169 (w); 1114 (w); 1033 (w); 994 (s); 921 (s); 909 (s); 815 (s); 758 (s); 726 (w); 711 (w); 653 (w); 624 (w); 607 (w)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 246 nm (4.77); 266 (4.23); 270 (4.16); 288 (3.59); 296 (3.28)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 258 (72) [ $\text{M}^+$ ]; 243 (34); 230 (54) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ]; 229 (78) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{H}$ ]; 215 (64); 202 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ ]

Schmp.: 37 °C

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$  (258.36)

ber.: C: 92.98 H: 7.02

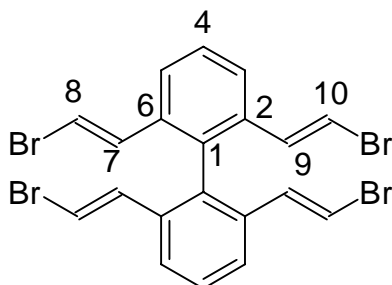
gef.: C: 93.03 H: 6.97

### 3.2.15 2,6,2',6'-Tetrakis-(bromvinyl)-1,1'-biphenyl (**65**) - Versuch 15

0.367 g (1.42 mmol) **64** in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei -50 °C mit 0.94 g (5.85 mmol)  $\text{Br}_2$  in 11 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Es wird auf Raumtemp. erwärmt und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird unter  $\text{N}_2$  in 75 ml THF gelöst und mit 1.5 ml (1.5 g, 10.0 mmol) DBU versetzt. Es wird einige h gerührt und 4 d stehengelassen. Danach wird eingedampft, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit 1-molarer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Es wird aus EtOH umkristallisiert. Die Mutterlauge wird nach 3 d eingedampft, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und über eine  $\text{SiO}_2$ -Säule filtriert. Es wird ein Isomerengemisch erhalten, in dem lt.  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum vermutlich das unten abgebildete Isomer das Hauptprodukt darstellt.



Ausbeute: 282 mg aus Kristallisation + 317 mg aus der Mutterlauge = 599 mg (1.04 mmol, 73 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 5.46 (d,  $J$  = 1.9 Hz); 5.53 (d,  $J$  = 1.9 Hz); 5.46 + 5.53 (AB-System,  $\text{BrC}=\text{CH}_2$ ); 6.44 (d,  $J$  = 13.9 Hz); 6.61 (d,  $J$  = 13.9 Hz); 6.44 + 6.61 (AB-System, (E)- $\text{HC}=\text{CHBr}$ ); 7.35-7.49 (m, Aryl-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 108.5 (d); 108.8 (d); 109.0 (d); 121.8 (t,  $\text{RBrC}=\text{CH}_2$ ); 125.5 (d); 125.9 (d); 126.6 (d); 128.89 (d); 128.94 (d); 129.1 (d); 129.9 (d); 133.7 (s); 134.6 (d); 134.7 (d); 135.3 (d); 135.8 (s); 136.0 (s)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3067  $\text{cm}^{-1}$  (m); 3032 (w); 2922 (w); 2852 (w); 1720 (w); 1606 (s); 1579 (m); 1562 (w); 1461 (m); 1255 (w); 1198 (m); 1171 (w); 933 (s); 781 (s); 759 (s); 740 (w); 719 (w); 565 (m)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 238 nm (4.46); 248 (4.81); 258 (4.87); 276 (4.56); 306 (3.58); 312 (3.42)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 578/576/574/572/570 (1/4/6/4/1) [ $\text{M}^+$ ]; 497/495/493/491 (10/26/28/10) [ $\text{M}^+-\text{Br}$ ]; 333 (38); 253 (100) [ $\text{M}^+-4\cdot\text{Br}-\text{H}$ ]

Schmp.: 190 °C (orange-gelbe Kristalle)

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Br}_4$  (573.95)

ber.: C: 41.85 H: 2.46

gef.: C: 42.10 H: 2.51

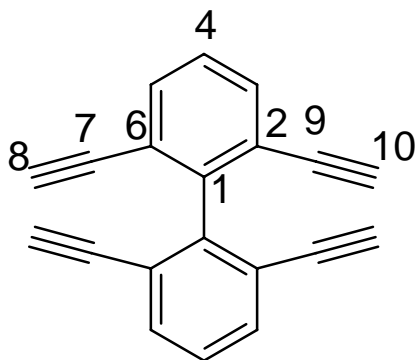
### 3.2.16 Pyrolyse von **65** - Versuch 16

Bei 0.1 mbar und einer Ofentemperatur von 900 °C werden 73 mg (0.13 mmol) **65** verdampft (max. Verdampfungstemperatur: 175 °C). Es werden 26 mg Pyrolysat aufgefangen (Massenwiederfindung: 36 %, unter Berücksichtigung der Abspaltung von 4·HBr: 82 %). Durch HPLC-UV-Analyse lassen sich im Rohpyrolysat Cyclopenta[*cd*]pyren (**7**) und Pyren (**6**) durch Vergleich mit Referenzsubstanzen identifizieren. Es wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = 0.2) weiter aufgetrennt. Das erhaltene Gemisch (8 mg) wird mit GC-MS-, <sup>1</sup>H NMR- und HPLC-UV-Analyse untersucht. Durch GC-MS-Analyse ist zu erkennen, daß 1 Substanz mit M = 250 (C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>) sowie 6 Substanzen mit M = 252 (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>) vorhanden sind. Dabei wird Benzo[*j*]fluoranthren (**12**) durch Vergleich mit einer Referenzsubstanz als Hauptbestandteil identifiziert.

### 3.2.17 2,2',6,6'-Tetraethinyl-biphenyl (**66**) - Versuch 17

0.47 g (1.8 mmol) **64** in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei -50 °C mit 0.4 ml (1.26 g, 7.9 mmol) Br<sub>2</sub> in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> langsam versetzt, die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt und eingedampft. Der Rückstand wird in 40 ml THF gelöst und bei -25 °C mit 3.19 g (28.4 mmol) KO<sup>t</sup>Bu versetzt. Es wird auf Raumtemp. erwärmt und 3 d gerührt. Nach Zugabe von Et<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O wird ausgeschüttelt, die organische Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Die Eliminierung ist lt. <sup>1</sup>H NMR-Spektrum unvollständig. Bei 0 °C wird eine LDA-Lösung aus 0.5 ml (0.4 g, 3.8 mmol) *i*Pr<sub>2</sub>NH in 10 ml THF und 1.3 ml einer 1.6-molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (2.1 mmol *n*-Butyllithium) hergestellt und bei 0 °C zu einer Lösung des Reaktionsgemisches in 10 ml THF getropft. Es wird 1 d bei Raumtemp. gerührt. Die HPLC-Analyse zeigt keinen Effekt. Es werden weitere 5.22 g (46.5 mmol) KO<sup>t</sup>Bu und 15 ml THF zugegeben und 3 d gerührt. Nach Zugabe von Et<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O wird ausgeschüttelt, die organische Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 10:1, R<sub>F</sub> = 0.3) gereinigt und anschließend aus PE umkristallisiert.

Ausbeute: 0.08 g (0.3 mmol, 18 %)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 2.91 (s, 4H, 8-H, 8'-H, 10-H, 10'-H); 7.33 (t,  $J_{4\text{-H}/3\text{-H}, 5\text{-H}}$  = 7.7 Hz, 2H, 4-H, 4'-H); 7.60 (d,  $J_{3\text{-H}/4\text{-H}}$  = 7.8 Hz, 4H, 3-H, 3'-H, 5-H, 5'-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 80.5 (d, C-8, C-8', C-10, C-10'); 81.2 ("s", C-7, C-7', C-9, C-9'); 122.6 (s, C-2, C-2', C-6, C-6'); 127.7 (d, C-4, C-4'), 132.9 (d, C-3, C-3', C-5, C-5'); 145.0 (s, C-1, C-1')

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3305  $\text{cm}^{-1}$  (s); 3292 (s); 3278 (s); 3268 (s); 2101 (w); 800 (s); 757 (w); 742 (w)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 236 nm (3.95); 244 (4.62); 250 (4.54); 252 (4.52); 254 (4.50); 270 (3.15)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 250 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 249 (30) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ]; 248 (40) [ $\text{M}^+ - 2\text{H}$ ]; 224 (60) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$ ]

Schmp.: 160 °C unter Zersetzung

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}$  (250.30)

ber.: C: 95.97 H: 4.03

gef.: C: 96.02 H: 3.96

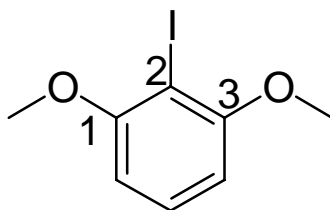
### 3.2.18 Pyrolyse von **66** - Versuch 18

Bei 0.1 mbar und einer Ofentemperatur von 900 °C werden von eingewogenen 60 mg **66** 27.5 mg verdampft (max. Verdampfungstemperatur: 130 °C). Es kommt im Eduktkolben zur Bildung eines braunen unlöslichen Rückstands. 5.7 mg Pyrolysat (Massenwiederfindung: 21

%) werden aufgefangen. Diese werden mit GC-MS- und HPLC-UV-Kopplung analysiert. Im GC-MS-Spektrum ist eine Substanz mit  $M = 226$  ( $C_{18}H_{10}$ ) zu sehen. Diese wird durch Vergleich mit einer Referenzsubstanz (GC, HPLC) als Cyclopenta[*cd*]pyren (**7**) identifiziert. Durch HPLC-UV-Analyse können Spuren von Pyren (**6**) nachgewiesen werden. Desweiteren enthält das Gemisch 6 Substanzen mit  $M = 250$  ( $C_{20}H_{10}$ ). Mangels Referenzsubstanzen können diese vorerst nicht identifiziert werden.

### 3.2.19 2-Iod-1,3-dimethoxybenzol (**77**) - Versuch 19

6.8 ml (7.15 g, 51.8 mmol) Resorcindimethylether wird in 200 ml THF gelöst und bei 0 °C mit 32.5 ml 1.6 molarer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (entspricht 52 mmol *n*-Butyllithium) versetzt, die Lösung auf Raumtemp. erwärmt und 15 min gerührt. Unter Eiskühlung wird 13.2 g (52 mmol) Iod langsam zugegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wird mit einigen ml  $H_2O$  versetzt, eingeeengt und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft. Der nicht umgesetzte Resorcindimethylether wird im HV abdestilliert und der Rückstand aus EtOH umkristallisiert. Ausbeute: 3.79 g (14.4 mmol; 28 %)



$^1H$  NMR (200.1 MHz,  $CDCl_3$ , TMS):  $\delta = 3.88$  (s, 6H,  $OCH_3$ ); 6.50 (d,  $J_{4/5} = 8.3$  Hz, 2H, 4-H, 6-H); 7.26 (t,  $J_{5/4} = 8.3$  Hz, 1H, 5-H)

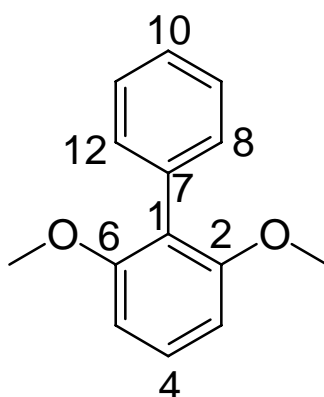
$^{13}C$  NMR (50.3 MHz,  $CDCl_3$ , TMS):  $\delta = 56.5$  (q,  $OCH_3$ ); 104.1 (d, C-4, C-6); 129.8 (d, C-5); 159.5 (s, C-2)

Die Substanz ist literaturbekannt [41].

### 3.2.20 2,6-Dimethoxybiphenyl (**78**) - Versuch 20

Eine Phenylmagnesiumbromid-Lösung wird aus 0.87 g (35.8 mmol) Mg und 4.76 g (30.3 mmol) Brombenzol in 30 ml Et<sub>2</sub>O hergestellt und zu 3.70 g (14.0 mmol) **77** und 0.19 g (0.4 mmol) Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> in 50 ml Et<sub>2</sub>O getropft. Es wird 24 h unter Rückfluß erhitzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Danach wird mit etwas H<sub>2</sub>O versetzt, mit HCl angesäuert und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 10:1, R<sub>F</sub> = 0.30) gereinigt.

Ausbeute: 2.35 g (11.0 mmol, 78 %)



<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 3.72 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 6.64 (d, *J*<sub>3-H / 4-H</sub> = 8.4 Hz, 2H, 3-H, 5-H); 7.22-7.45 (m, 6H)

<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 55.9 (q, OCH<sub>3</sub>); 104.2 (d, C-3, C-5); 126.8 (d); 127.7 (d); 128.6 (d); 130.9 (d); 134.1 (s); 157.7 (s, C-2, C-6)

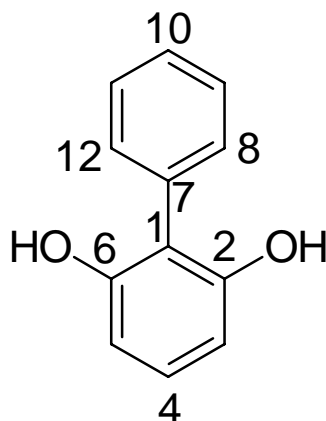
1 quart. C ist nicht zu sehen

Die Substanz ist literaturbekannt [16].

### 3.2.21 2,6-Dihydroxybiphenyl (**79**) - Versuch 21

2.3 g (10.7 mmol) **78** wird in 50 ml konz. HBr gegeben und mit 1 ml Aliquat 336 versetzt. Es wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt, bei Raumtemp. mit H<sub>2</sub>O verdünnt und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 1:1, R<sub>F</sub> = 0.34) gereinigt. Es wird ein durch leichte Verunreinigungen orange gefärbter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.82 g (9.8 mmol, 91 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 4.84 (s, 2H, -OH); 6.59 (d,  $J_{3\text{-H} / 4\text{-H}}$  = 8.2 Hz, 2H, 3-H, 5-H); 7.15 (t,  $J_{5/4}$  = 8.2 Hz, 1H, 4-H); 7.40-7.62 (m, 5H)

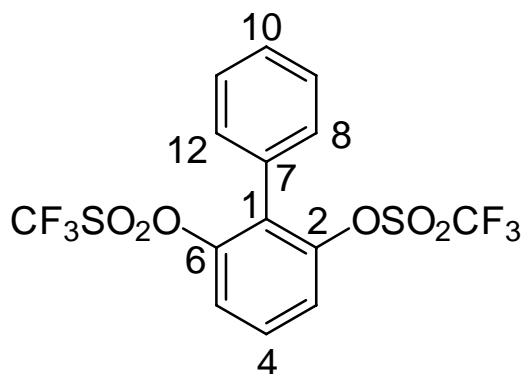
$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 107.7 (d, C-3, C-5); 115.4 (s, C-1); 129.1 (d); 129.5 (d); 130.2 (d); 130.8 (s, C-7); 130.9 (d); 153.4 (s, C-2, C-6)

Die Substanz ist literaturbekannt [42].

### 3.2.22 2,6-Bis-(trifluormethylsulfoxy)-biphenyl (**80**) - Versuch 22

Eine Lösung von 1.82 g (9.8 mmol) **79** in 30 ml Pyridin wird bei 0 °C langsam mit 4.8 ml (8.0 g, 28.5 mmol)  $\text{Tf}_2\text{O}$  versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. Es wird 1 d gerührt, auf Eis gegossen und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird über eine kurze  $\text{SiO}_2$ -Säule (Laufmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gereinigt. Es wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.72 g (8.3 mmol, 85 %)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.34-7.38 (m, 2H); 7.45-7.57 (m, 6H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 118.3 (q,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 320 Hz,  $\text{CF}_3$ ); 122.1 (d); 128.3 (s); 128.5 (d); 129.6 (d); 129.7 (d); 130.5 (d); 130.9 (s); 147.6 (s, C-1, C-3)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1616  $\text{cm}^{-1}$  (w); 1571 (w); 1462 (m); 1440 (m); 1425 (s); 1405 (m); 1276 (m); 1251 (s); 1224 (s); 1214 (s); 1176 (m); 1162 (m); 1136 (s); 1080 (w); 969 (s); 923 (w); 869 (w); 815 (s); 792 (m); 768 (m); 755 (m); 735 (m); 699 (m); 645 (w); 631 (w); 616 (m)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 236 nm (3.43); 244 (3.94); 264 (3.38); 270 (3.16); 280 (2.64)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 450 (56) [ $\text{M}^+$ ]; 184 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_2$ ]

Schmp.: 45 °C

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_6\text{S}_2\text{O}_6$  (450.32)

ber.: C: 37.34 H: 1.79 S: 14.24

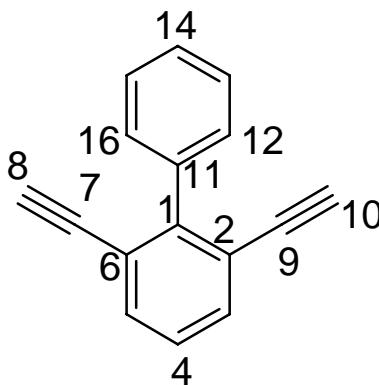
gef.: C: 37.41 H: 1.79 S: 14.34

### 3.2.23 2,6-Diethynylbiphenyl (**81**) - Versuch 23

3.53 g (7.8 mmol) **80** in 30 ml THF wird mit 6 ml  $\text{NEt}_3$ , 0.57 g (0.8 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , 4.5 ml (3.1 g, 31.8 mmol) TMS-Acetylen und einer Spatelspitze CuI versetzt. Nach 5 h bei

Raumtemp. wird 6 d auf 70 °C erhitzt. Es wird eingedampft und über eine Säule filtriert (SiO<sub>2</sub>, Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Es ist nur ein geringer Umsatz festzustellen. Das Gemisch wird in 30 ml DMF gelöst, mit 0.47 g (0.7 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5 ml iPr<sub>2</sub>NH und 4.5 ml (3.1 g, 31.8 mmol) TMS-Acetylen versetzt und 4 d auf 70 °C erhitzt. Das Lösemittel wird größtenteils im Vakuum abdestilliert und der Rückstand extraktiv zwischen Et<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O verteilt. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird über eine Säule filtriert (SiO<sub>2</sub>, Laufmittel: Toluol) und eingedampft. Es wird in 100 ml MeOH gelöst und mit einer Lösung von 2 g (35.6 mmol) KOH in 20 ml H<sub>2</sub>O versetzt und über Nacht gerührt. Es wird eingedampft, extraktiv zwischen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O verteilt, die organische Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie getrennt (SiO<sub>2</sub>, PE/Toluol 10:1, R<sub>F</sub> = 0.23). Die erhaltene Substanz enthält noch Silyl-Gruppen. Daher wird in 30 ml THF gelöst, mit 5 ml H<sub>2</sub>O sowie 5 ml einer 1.1-molaren TBAF-Lösung in THF versetzt und über Nacht gerührt. Es wird eingedampft und extraktiv zwischen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O verteilt. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird im HV bei 90 °C sublimiert.

Ausbeute: 0.55 g (2.7 mmol, 35 %)



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2.94 (s, 2H, 8-H, 10-H); 7.25-7.28 (m, 1H); 7.37-7.48 (m, 5H); 7.59 (d, *J*<sub>3-H/4-H</sub> = 7.7 Hz, 2H, 3-H, 5-H)

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 80.8 (d, C-8, C-10); 82.2 ("s", C-7, C-9); 122.2 (s); 127.0 (d); 127.8 (d); 129.9 (d); 133.7 (d); 138.4 (s); 147.2 (s)

IR (KBr): ν̄ = 3283 cm<sup>-1</sup> (s); 2100 (w); 1637 (w); 1454 (w); 1436 (m); 1258 (w); 1072 (w); 1007 (w); 799 (m); 771 (m); 736 (m); 701 (m); 664 (w); 652 (m); 629 (m); 601 (w)



UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 244 nm (4.52); 272 (3.74); 282 (3.5); 290 (3.36); 328 (2.94)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 202 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 201 (40) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ]; 200 (42) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{H}$ ]

Schmp.: 135 °C (farblos)

$R_F$ -Wert ( $\text{SiO}_2$ , PE/Toluol 10:1): 0.28

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$  (202.26)

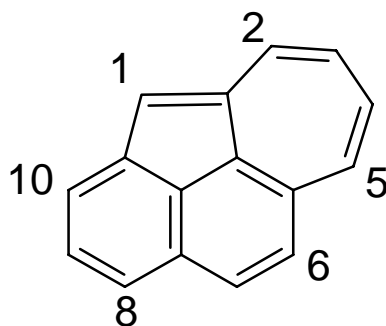
ber.: 202.078

gef.: 202.078  $\pm$  2 ppm

### 3.2.24 Pyrolyse von **81** - Versuch 24

Bei einer Ofentemperatur von 820 °C und 0.3 mbar werden 482 mg **81** verdampft (max. Verdampfungstemperatur: 200 °C). Es werden 450 mg eines roten Pyrolysats aufgefangen (Massenwiederfindung: 93 %). Durch GC-MS ist zu erkennen, daß es sich um 2 Substanzen mit  $M = 202$  ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ) handelt, von denen eine als Pyren identifiziert wird. Durch HPLC kommt es nicht zur Trennung der Substanzen. Detektion im sichtbaren Bereich liefert jedoch für die rote Substanz ein Spektrum (360-520 nm), das durch Vergleich mit der Literatur [43] auf Cyclohepta[bc]acenaphthylen (**82**) hinweist. Umkristallisation aus PE führt ebenfalls nicht zur Substanztrennung. Die eingedampfte Mutterlauge wird in Toluol gelöst und mehrmals mit 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extrahiert. Die  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Phase wird mit Toluol gewaschen, mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, eingedampft und durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Toluol,  $R_F = 0.7$ ) gereinigt. Es werden 60 mg reines **82** erhalten.  $^1\text{H}$  NMR-Analyse ergibt durch Bestimmung der Integralverhältnisse, daß das Verhältnis Cyclohepta[bc]acenaphthylen (**82**) zu Pyren (**6**) im Pyrolysat ungefähr 1.5: 1 beträgt.

Spektroskopische Daten von **82**:



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 6.87 (dd,  $^3J$  = 8.7 Hz,  $^3J$  = 10.9 Hz, 1H, 3-H o. 4-H); 7.13 (dd,  $^3J$  = 8.9 Hz,  $^3J$  = 11.3 Hz, 1H, 3-H o. 4-H); 7.41 (d,  $^3J$  = 11.3 Hz, 1H, 2-H o. 5-H); 7.89 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 1H, 6-H o. 7-H); 7.96 (d,  $^3J$  = 10.9 Hz, 1H, 2-H o. 5-H); 8.08 ("t",  $^3J$  = 7.5 Hz, 1H, 9-H); 8.17 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H, 8-H o. 10-H); 8.24 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 1H, 6-H o. 7-H); 8.28 (d,  $^3J$  = 7.2 Hz, 1H, 8-H o. 10-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 114.2 (d); 121.8 (d); 122.2 (d); 124.1 (s); 124.5 (d); 128.3 (d); 129.0 (s); 129.8 (d); 130.0 (d); 130.2 (d); 130.9 (d); 132.0 (s); 133.9 (d); 135.0 (s); 138.7 (s); 140.9 (s)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3039  $\text{cm}^{-1}$  (w); 3028 (w); 3012 (w); 3010 (w); 3002 (w); 2952 (w); 2924 (w); 2854 (w); 1625 (w); 1583 (m); 1518 (w); 1458 (w); 1442 (w); 1430 (w); 1354 (w); 1187 (w); 1153 (w); 1086 (w); 831 (s); 815 (m); 759 (w); 679 (s); 660 (w); 489 (w)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 246 nm (4.37); 254 (4.43); 288 (4.27); 294 (4.31); 316 (3.92); 324 (3.87); 336 (3.66); 364 (3.41); 396 (3.44); 408 (3.58); 432 (3.56); 448 (3.09)

GC-MS:  $m/z$  (%) = 202 (100) [ $\text{M}^+$ ]

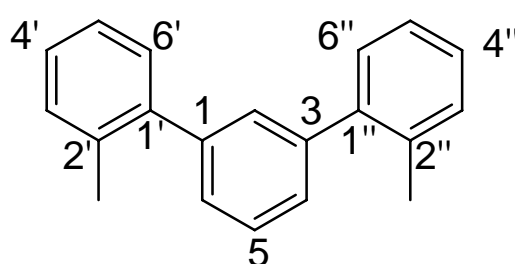
Die Substanz ist literaturbekannt [43]

### 3.2.25 2',2''-Dimethyl-*m*-terphenyl (**89**) - Versuch 25

10.47 g (61.2 mmol) 2-Bromtoluol in 40 ml THF wird zu 1.49 g (61.3 mmol) Mg-Spänen getropft und 4 h unter Rückfluß erhitzt (Lösung A). In einer zweiten Apparatur wird 3 g (20.4 mmol) 1,3-Dichlorbenzol in 50 ml THF bei  $-70^\circ\text{C}$  innerhalb von 20 min mit 13 ml einer

1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (20.8 mmol *n*-Butyllithium) versetzt und 1.5 h bei der selben Temperatur gerührt (Lösung B). Bei -85 °C wird Lösung A zu Lösung B gegeben, langsam auf Raumtemp. erwärmt, 3 d gerührt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach werden bei Raumtemp. 50 ml gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben, das THF größtenteils im Vakuum entfernt und die H<sub>2</sub>O-Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE, R<sub>F</sub> = 0.65) gereinigt.

Ausbeute: 2.8 g (10.9 mmol, 53 %)



<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2.32 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>); 7.24-7.32 (m, 11H); 7.42-7.50 (m, 1H)

<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 20.5 (q, CH<sub>3</sub>); 125.8 (d); 127.3 (d); 127.6 (d); 127.8 (d); 129.8 (d); 130.0 (d); 130.3 (d); 135.3 (s); 141.7 (s); 141.8 (s)

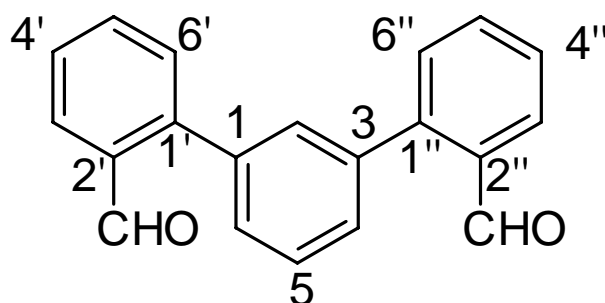
Die Substanz ist literaturbekannt [44].

### 3.2.26 2',2''-Diformyl-*m*-terphenyl (**90**) - Versuch 26

4.05 g (15.7 mmol) **89**, 12.86 g (72.3 mmol) NBS und eine Spatelspitze Benzoylperoxid werden in 100 ml CCl<sub>4</sub> zusammengegeben und 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird durch eine Glasfritte filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml EtOH gelöst und mit einer Lösung von 10.74 g (63.2 mmol) AgNO<sub>3</sub> in 50 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Es wird 30 min unter Rückfluß erhitzt, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird extraktiv zwischen Et<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O verteilt. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = 0.38) gereinigt.

Es wird ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 2.16 g (7.6 mmol, 48 %)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.43-7.61 (m, 8H); 7.67 ("dt",  $J_{5\text{'-H}/3\text{'-H}} = 1.4$  Hz,  $J_{5\text{'-H}}/4\text{'-H}$ ,  $6\text{'-H}} = 7.4$  Hz, 2H, 5'-H, 5''-H); 8.05 (dd,  $J_{3\text{'-H}}/5\text{'-H}} = 1.4$  Hz,  $J_{3\text{'-H}}/4\text{'-H}} = 7.9$  Hz, 2H, 3'-H, 3''-H); 10.07 (s, 2H, CHO)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 127.9 (d); 128.1 (d); 128.4 (d); 129.8 (d); 130.8 (d); 131.4 (d); 133.7 (d); 138.1 (s); 145.0 (s); 192.0 (d, CHO)

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3061  $\text{cm}^{-1}$  (m); 3031 (m); 2849 (m); 2752 (m); 1691 (s); 1664 (m); 1596 (s); 1567 (m); 1469 (m); 1449 (m); 1393 (m); 1295 (m); 1280 (m); 1271 (m); 1232 (m); 1196 (s); 1161 (m); 1104 (m); 1009 (w); 908 (w); 836 (m); 827 (m); 806 (m); 761 (s); 738 (m); 713 (m); 645 (m); 618 (m)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 nm (4.58); 254 (4.43); 304 (3.87); 322 (3.38); 332 (3.04)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 286 (40) [ $\text{M}^+$ ]; 268 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ]; 257 (56) [ $\text{M}^+ - \text{CHO}$ ]; 228 (36) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{CHO}$ ]

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (286.33)

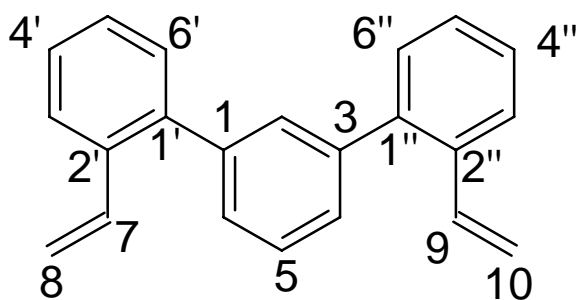
ber.: 286.0994

gef.:  $286.0991 \pm 2$  ppm

### 3.2.27 2',2''-Divinyl-*m*-terphenyl (**91**) - Versuch 27

8.66 g (24.2 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wird in 100 ml THF suspendiert und bei 0 °C mit 14.5 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (23.2 mmol *n*-Butyllithium) langsam versetzt. Es wird auf Raumtemp. erwärmt, 4 h gerührt und mit 2.1 g (7.3 mmol) **90** in 35 ml THF versetzt. Nach Rühren über Nacht werden 40 ml H<sub>2</sub>O zugegeben und eingedampft. Der Rückstand wird extraktiv zwischen Et<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O verteilt, die organische Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE, R<sub>F</sub> = 0.56) gereinigt. Es wird ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.94 g (3.3 mmol, 45 %)



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 5.21 (dd,  $J_{(E)-8-H / (Z)-8-H} = 1.4$  Hz,  $J_{(E)-8-H / 7-H} = 10.9$  Hz, 2H, (E)-8-H, (E)-10-H); 5.71 (dd,  $J_{(Z)-8-H / (E)-8-H} = 1.4$  Hz,  $J_{(Z)-8-H / 7-H} = 17.3$  Hz, 2H, (Z)-8-H, (Z)-10-H); 6.80 (dd,  $J_{7-H / (E)-8-H} = 10.9$  Hz,  $J_{7-H / (Z)-8-H} = 17.5$  Hz, 2H, 7-H, 9-H); 7.32-7.37 (m, 9H); 7.44-7.48 (m, 1H); 7.64-7.67 (m, 2H)

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 114.8 (t, C-8, C-10); 125.8 (d); 127.5 (d); 127.7 (d); 127.74 (d); 128.5 (d); 130.2 (d); 131.3 (d); 135.8 (s, C-2', C-2''); 135.9 (d); 140.6 (s); 140.62 (s)

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3085 cm<sup>-1</sup> (m); 3060 (m); 3026 (m); 1627 (m); 1596 (m); 1482 (m), 1468 (m); 1444 (m); 1412 (m); 1407 (m); 993 (m); 910 (s); 805 (m); 773 (s); 754 (s); 712 (s)

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 236 nm (4.04); 244 (4.62); 254 (4.52); 258 (4.49); 282 (3.88); 288 (3.66); 292 (3.53); 300 (3.28); 310 (2.83)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 282 (98) [ $M^+$ ]; 267 (100)

$C_{22}H_{18}$  (282.38)

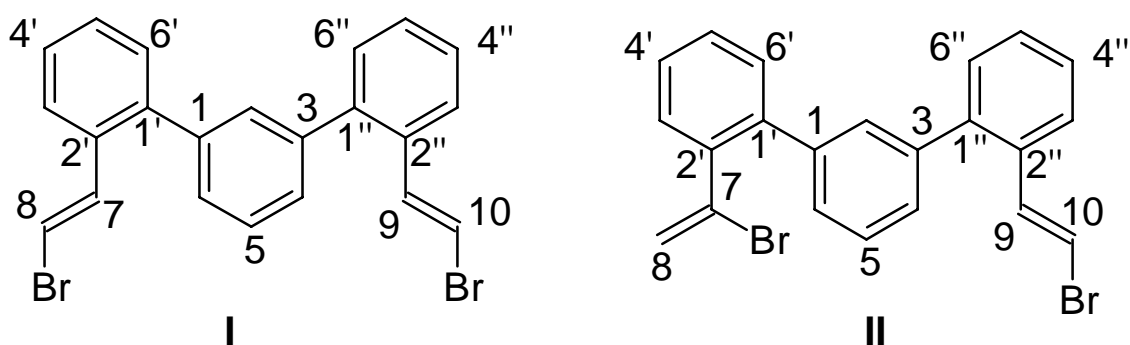
ber.: C: 93.58 H: 6.42

gef.: C: 93.63 H: 6.37

### 3.2.28 2',2''-Bis-(bromvinyl)-*m*-terphenyl (Isomeren-Gemisch) (**92**) - Versuch 28

0.85 g (3.0 mmol) **91** in 30 ml  $CCl_4$  wird bei 0 °C langsam mit 0.3 ml (0.97 g, 6.1 mmol)  $Br_2$  versetzt. Es wird eingedampft, in 40 ml THF gelöst und mit 2 ml DBU versetzt. Es wird über Nacht gerührt, mit je 100 ml  $CH_2Cl_2$  und 1-molarer  $H_2SO_4$  versetzt und ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie ( $SiO_2$ , PE,  $R_F$  = 0.4) gereinigt. Es wird ein farbloses Öl erhalten, das nach einigen Tagen fest wird. Die NMR-Daten weisen darauf hin, daß es sich überwiegend um das Isomer **I** handelt, mit kleinen Mengen von **II** verunreinigt. Da die Signale im  $^1H$  NMR-Spektrum zusammenfallen, ist keine Integration möglich.

Ausbeute: 1.12 g (2.5 mmol, 84 %)



$^1H$  NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , TMS):  $\delta$  = 5.71 (d,  $^2J$  = 1.9 Hz, II: 8-H); 5.80 (d,  $^2J$  = 1.9 Hz, II: 8-H); 6.69 (d,  $J_{10-H/9-H}$  = 13.8 Hz, II: 10-H); 6.70 (d,  $J_{8-H/7-H}$  = 13.8 Hz, I: 8-H, 10-H); 7.13

(d,  $J_{9\text{-H} / 10\text{-H}} = 13.9 \text{ Hz}$ , II: 9-H); 7.14 (d,  $J_{7\text{-H} / 8\text{-H}} = 13.9 \text{ Hz}$ , I: 7-H, 9-H); 7.31-7.39 (m, Aryl-H); 7.45-7.52 (m, Aryl-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 107.2$  (d); 126.3 (d); 127.8 (d); 128.1 (d); 128.4 (d); 128.7 (d); 130.5 (d); 130.8 (d); 134.1 (s); 136.4 (d); 140.1 (s); 140.4 (s)

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3071 \text{ cm}^{-1}$  (w); 3045 (w); 3018 (w); 1599 (w); 1593 (w); 1577 (w); 1559 (w); 1466 (w); 1450 (w); 1441 (w); 1402 (w); 1282 (w); 1237 (w); 1211 (m); 955 (m); 949 (m); 937 (s); 911 (m); 892 (w); 881 (w); 875 (w); 811 (m); 805 (m); 794 (w); 755 (s); 732 (m); 724 (s); 710 (s); 691 (m); 618 (m); 574 (m); 493 (w); 478 (w)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 238 \text{ nm}$  (4.33); 244 (4.64); 260 (4.54); 266 (4.52); 298 (3.71); 300 (3.63)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 361/359 (6/6)  $[\text{M}^+-\text{Br}]$ ; 280 (46)  $[\text{M}^+-2\cdot\text{Br}]$ ; 279 (100)  $[\text{M}^+-2\cdot\text{Br}-\text{H}]$ ; 278 (32)  $[\text{M}^+-2\cdot\text{Br}-2\cdot\text{H}]$

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2$  (440.18)

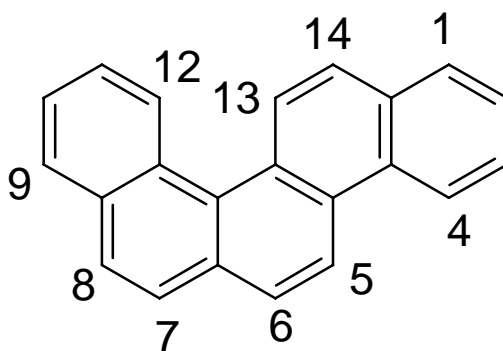
ber.: C: 60.03 H: 3.66

gef.: C: 60.12 H: 3.79

### 3.2.29 Pyrolyse von **92** - Versuch 29

Bei einer Ofentemperatur von 820 °C und einem Druck von 0.3 mbar wird 428 mg (1.0 mmol) **92** verdampft (max. Verdampfungstemperatur: 250 °C). Es werden 250 mg Pyrolysat aufgefangen (Massenwiederfindung: 58 %, unter Berücksichtigung der Abspaltung von 2·HBr: 92 %). Nach Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , PE/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:1,  $R_F = 0.44$ ) werden 220 mg Substanz erhalten. Durch HPLC und GC ist nur eine Substanz zu erkennen. Da im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum Verunreinigungen zu sehen sind, wird 2x aus EtOH umkristallisiert, was zu 70 mg (0.25 mmol, 26 %) führt, die trotzdem nicht völlig rein sind. Es handelt sich bei der Substanz um Benzo[c]chrysen (**100**) .

Spektroskopische Daten von **100**:



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.58-7.69 (m, 4H); 7.80 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H); 7.84 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H); 7.89 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 1H); 7.94-7.99 (m, 3H); 8.73-8.76 (m, 2H); 9.00 ("t",  $J$  = 9.7 Hz, 2H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 121.8 (d); 123.3 (d); 125.9 (d); 126.1 (d); 126.2 (d); 126.4 (d); 126.5 (d); 126.60 (d); 126.64 (d); 126.8 (s); 127.0 (d); 127.5 (d); 128.0 (s); 128.2 (d); 128.48 (d); 128.51 (d); 130.0 (s); 130.2 (s); 130.5 (s); 131.0 (s); 131.6 (s); 133.6 (s)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3045  $\text{cm}^{-1}$  (w); 3008 (w); 2923 (w); 1592 (w); 1517 (w); 1491 (w); 1446 (w); 1262 (w); 1234 (m); 1155 (w); 942 (w); 869 (w); 862 (w); 836 (s); 809 (w); 797 (w); 785 (m); 743 (s); 738 (s); 723 (m); 715 (m); 655 (w); 645 (w); 564 (w); 429 (w)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 236 nm (4.08); 250 (4.34); 264 (4.26); 286 (4.68); 296 (4.84); 302 (4.77); 324 (4.44); 332 (4.03); 346 (3.27)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 278 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 276 (54) [ $\text{M}^+ - 2\text{H}$ ]

Schmp.: 123 °C (gelbe Kristalle), Lit. [45]: 126 °C

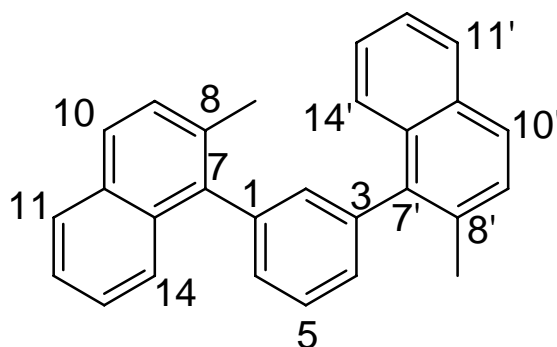
Die Substanz ist literaturbekannt [45].



### 3.2.30 1,3-Bis-(2-methyl-naphth-(1)-yl)-benzol (**102**) - Versuch 30

11.42 g (51.7 mmol) 1-Brom-2-methylnaphthalin in 20 ml THF wird zu 1.24 g (51.0 mmol) Magnesium (vorher mit I<sub>2</sub> aktiviert) getropft und 1 h unter Rückfluß erhitzt. In einer zweiten Apparatur wird 2.53 g (17.2 mmol) 1,3-Dichlorbenzol in 50 ml THF innerhalb von 30 min bei -70 °C mit 10.8 ml einer 1.6-molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (17.3 mmol *n*-Butyllithium) zugetropft. Es wird 1.5 h bei -70 °C gerührt und dann die oben hergestellte Lösung, verdünnt mit 10 ml THF, bei -85 °C schnell zugegeben. Es wird auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht gerührt. Danach wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, bei Raumtemp. mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt und eingengt. Es wird mit HCl schwach angesäuert und extraktiv zwischen H<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verteilt. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. 2-Methylnaphthalin wird durch Destillation im HV größtenteils entfernt und der Rückstand durch Blitzchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, PE, R<sub>F</sub> = 0.16). Es wird ein zähes Öl erhalten.

Ausbeute: 2.83 g (7.9 mmol, 46 %)



<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2.32/2.35 (2-s, 6H, CH<sub>3</sub>, vermutlich 2 Stereoisomere); 7.21 (t, *J*<sub>2-H/4-H, 6-H</sub> = 1.5 Hz, 1H, 2-H); 7.32-7.44 (m, 8H); 7.47-7.67 (m, 3H); 7.74-7.85 (m, 4H)

<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 20.90 (q, CH<sub>3</sub>); 20.94 (q, CH<sub>3</sub>); 124.70 (d); 124.73 (d); 125.8 (d); 125.9 (d); 126.0 (d); 126.1 (d); 127.2 (d); 127.76 (d); 127.79 (d); 128.5 (s); 128.58 (d); 128.6 (d); 128.86 (d); 128.9 (d); 132.0 (d); 133.0 (s); 133.1 (s); 138.0 (s); 139.9 (s)

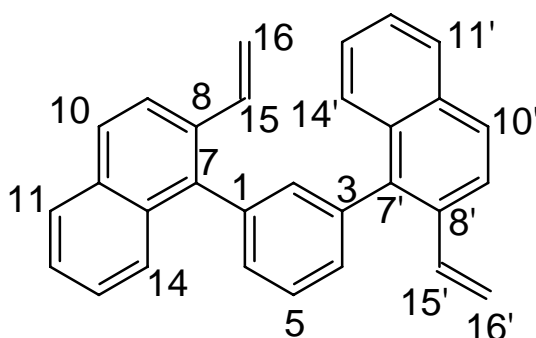
MS (70 eV): *m/z* (%) = 358 (100) [M<sup>+</sup>]; 343 (12) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>]

Die Substanz ist literaturbekannt [46].

### 3.2.31 1,3-Bis-(2-vinyl-naphth-(1)-yl)-benzol (**103**) - Versuch 31

2.83 g (7.9 mmol) **102**, 3.0 g (16.9 mmol) NBS, 35 ml CCl<sub>4</sub> und 1 Spatelspitze Benzoylperoxid werden zusammengegeben und 3.5 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird durch eine Glasfritte filtriert und eingedampft. Das zurückbleibende gelbe Öl wird in 40 ml DMF mit 4.2 g (16.0 mmol) PPh<sub>3</sub> versetzt und 3.5 h auf 120 °C sowie 2 h auf 140 °C erhitzt. Es wird im Vakuum eingedampft, mit 50 ml Toluol versetzt, aufgeköcht und der unlösliche Feststoff abfiltriert. Dieser wird 4 h in einer Soxhlet-Apparatur mit Toluol gewaschen und bei 130 °C im HV getrocknet. Das Phosphonium-Salz (6.07 g) wird nun in 100 ml THF suspendiert und unter Eiswasserkühlung mit 7.5 ml einer 1.6-molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (12.0 mmol *n*-Butyllithium) langsam versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird unter Eiswasserkühlung im N<sub>2</sub>-Strom HCHO (erzeugt durch trockenes Erhitzen von Paraformaldehyd) eingeleitet. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. werden 10 ml H<sub>2</sub>O zugesetzt und bis auf wenige ml eingedampft. Der Rückstand wird extraktiv zwischen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O verteilt. Die organische Phase wird eingeeengt, über SiO<sub>2</sub> filtriert (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), eingedampft und durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE/Toluol 3:1, R<sub>F</sub> = 0.55) gereinigt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.94 g (5.1 mmol, 64 % ab **102**)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 5.25 (dd,  $J_{(\text{E})-16\text{-H} / (\text{Z})-16\text{-H}} = 0.9$  Hz,  $J_{(\text{E})-16\text{-H} / 15\text{-H}} = 10.9$  Hz); 5.26 (dd,  $J_{(\text{E})-16\text{-H} / (\text{Z})-16\text{-H}} = 0.9$  Hz,  $J_{(\text{E})-16\text{-H} / 15\text{-H}} = 10.9$  Hz); 5.25 und 5.26 (zusammen 2H, (E)-16-H, (E)-16'-H, vermutlich 2 Stereoisomere); 5.78 ("d",  $J_{(\text{Z})-16\text{-H} / 15\text{-H}} = 17.6$  Hz, 2H, (Z)-16-H); 6.76 (dd,  $J_{15\text{-H} / (\text{E})-16\text{-H}} = 11$  Hz,  $J_{15\text{-H} / (\text{Z})-16\text{-H}} = 17.5$  Hz); 6.80 (dd,  $J_{15\text{-H} / (\text{E})-16\text{-H}} = 11$  Hz,  $J_{15\text{-H} / (\text{Z})-16\text{-H}} = 17.6$  Hz); 6.76 und 6.80 (zusammen 2H, 15-H, 15'-H); 7.25 (t,  $J_{2\text{-H} / 4\text{-H}, 6\text{-H}} = 1.6$  Hz, 1H, 2-H); 7.37-7.46 (m, 6H); 7.60-7.68 (m, 3H); 7.78-7.83 (m, 6H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 114.9 (t, C-16, C-16'); 122.8 (d); 125.7 (d); 126.20 (d); 126.23 (d); 126.82 (d); 126.85 (d); 127.8 (d); 127.9 (d); 128.1 (d); 129.8 (d); 132.9 (s); 133.1 (s); 133.5 (d); 135.7 (d); 135.8 (d); 137.7 (s); 138.6 (s)

1 quartäres C ist nicht zu sehen

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3086  $\text{cm}^{-1}$  (w); 3057 (m); 3015 (w); 2989 (w); 2987 (w); 2971 (w); 2958 (w); 2921 (w); 1618 (w); 1596 (w); 1559 (w); 1507 (m); 1479 (w); 1430 (w); 1416 (w); 1374 (m); 1332 (w); 1237 (w); 1217 (w); 1164 (w); 1029 (m); 993 (m); 965 (w); 911 (s); 886 (w); 868 (w); 857 (w); 826 (s); 802 (m); 791 (w); 755 (s); 715 (m); 703 (m); 678 (w); 628 (w); 617 (w); 610 (w); 563 (w); 437 (w); 428 (m); 409 (w)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 236 nm (4.28); 252 (4.90); 270 (4.36); 272 (4.31); 284 (4.33); 292 (4.40); 304 (4.32); 314 (3.93); 326 (3.39)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 382 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 367 (42); 365 (32)

Schmp.: 140 °C

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}$  (382.50)

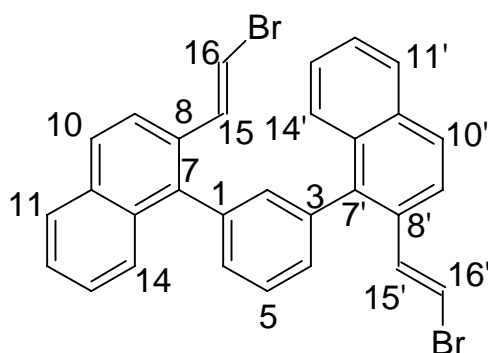
ber.: C: 94.20 H: 5.80

gef.: C: 93.94 H: 5.76

### 3.2.32 1,3-Bis-(2-((E)-2-bromvinyl)-naphth-(1)-yl)-benzol (**104**) - Versuch 32

0.9 g (2.4 mmol) **103** wird in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei -50 °C langsam mit einer Lösung von 0.85 g (5.3 mmol) Br<sub>2</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Es wird auf Raumtemp. erwärmt und eingedampft. Der Rückstand wird in 40 ml THF gelöst und unter N<sub>2</sub> mit 1.4 ml (1.4 g, 9.4 mmol) DBU versetzt. Es wird einige h gerührt und 3 d stehen gelassen. Danach werden 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugesetzt und mit 100 ml 1-molarer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgeschüttelt. Die organische Phase wird eingedampft und der Rückstand durch Blitzchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, PE/Toluol 3:1, R<sub>F</sub> = 0.5). Anschließend wird aus EtOH/Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.64 g (1.2mmol, 51 %)



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 6.75 (d,  $J_{16-H/15-H} = 14.1$  Hz, 16-H, 16'-H); 6.79 (d,  $J_{16-H/15-H} = 13.9$  Hz, 16-H, 16'-H); 6.75 und 6.79 (zusammen 2H, vermutlich 2 Stereoisomere); 7.06-7.13 (m, 2H, 15-H, 15'-H); 7.19-7.21 (m, 1H, 2-H); 7.37-7.51 (m, 6H); 7.55-7.62 (m, 4H); 7.66 (t,  $J_{5-H/4-H, 6-H} = 7.6$  Hz, 1H, 5-H); 7.78-7.83 (m, 4H)

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 107.4 (d, C-16, C-16'); 107.8 (d, C-16, C-16'); 122.6 (d); 122.7 (d); 126.1 (d); 126.2 (d); 126.6 (d); 126.8 (d); 126.90 (d); 126.92 (d); 127.9 (d); 128.0 (d); 128.16 (d); 128.2 (d); 128.7 (d); 129.9 (d); 130.0 (d); 131.2 (s); 131.4 (s); 132.8 (d); 132.82 (s); 133.02 (d); 133.05 (s); 136.0 (d); 136.2 (d); 137.2 (s); 137.3 (s); 138.32 (s); 138.34 (s)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3077 cm<sup>-1</sup> (w); 3054 (m); 3013 (w); 2927 (w); 1601 (m); 1576 (w); 1556 (w); 1508 (m); 1480 (w); 1456 (w); 1380 (w); 1369 (w); 1334 (w); 1216 (w); 1202 (w); 1193 (w); 1089 (w); 1022 (w); 936 (s); 863 (w); 859 (w); 833 (m); 821 (m); 803 (m); 794 (s); 770 (s); 744 (m); 709 (s); 705 (s); 680 (w); 621 (w); 580 (w); 564 (m); 550 (m); 425 (m)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 236 nm (4.32); 254 (4.86); 256 (4.87); 260 (4.90); 268 (4.81); 286 (4.45); 296 (4.52); 308 (4.46); 322 (3.74); 350 (3.04)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 542/540/538 (5/10/5)  $[\text{M}^+]$ ; 461/459 (20/20)  $[\text{M}^+-\text{Br}]$ ; 380 (66)  $[\text{M}^+-2\cdot\text{Br}]$ ; 379 (100)  $[\text{M}^+-2\cdot\text{Br}-\text{H}]$ ;

Schmp.: 180 °C

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Br}_2$  (540.30)

ber.: C: 66.69 H: 3.73

gef.: C: 66.70 H: 3.51

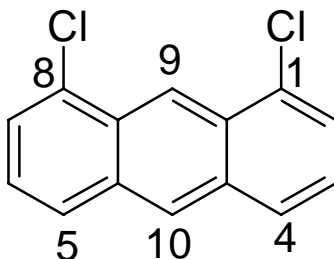
### 3.2.33 Pyrolyse von **104** - Versuch 33

Bei 800 °C Ofentemperatur und 0.3 mbar wird 49 mg **104** verdampft. Es kommt zu starker Verrußung im Pyrolyserohr. In der Kühlfalle kann nur eine kleine Menge eines gelben Pyrolysats (< 1 mg) aufgefangen werden. Laut HPLC-Analyse handelt es sich um ein Gemisch aus 3 Substanzen. Diese sind gaschromatographisch nicht zu analysieren. Wegen der geringen Substanzmenge läßt sich vorerst keine Substanz identifizieren.

### 3.2.34 1,8-Dichloranthracen (**106**) - Versuch 34

1.42 g (5.12 mmol) 1,8-Dichloranthrachinon, 7.31 g (119 mmol) Zinkpulver und 35 ml 25%ige  $\text{NH}_3$ -Lösung werden zusammengegeben und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird filtriert und der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Der Extrakt wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingedampft. Es wird mit 100 ml *i*PrOH und 10 ml konz. HCl versetzt und über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Danach wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und über  $\text{SiO}_2$  filtriert.

Ausbeute: 0.91 g (3.7 mmol, 72 %)



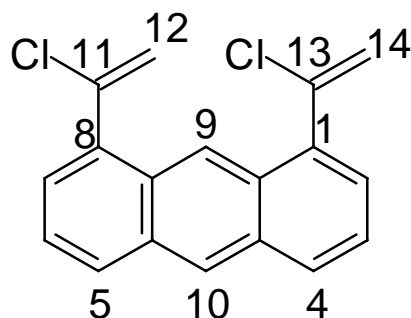
$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.31-7.39 (m, 2H, 3-H, 6-H); 7.55-7.59 (m, 2H); 7.84-7.88 (m, 2H); 8.36 (s, 1H, 9-H oder 10-H); 9.16 (s, 1H, 9-H oder 10-H)

Die Substanz ist literaturbekannt [20].

### 3.2.35 1,8-Bis-(1-chlorvinyl)-anthracen (**107**) - Versuch 35

Aus 0.52 g (21.4 mmol) Mg-Spänen und 2.61 g (24.0 mmol) EtBr in 35 ml THF wird eine EtMgBr-Lösung hergestellt, die nach komplettem Umsatz des Mg mit 3.1 ml (2.13 g, 21.7 mmol) TMS-Acetylen versetzt wird. Es wird 1 h gerührt und danach unter Eiswasserkühlung mit 0.91 g (3.7 mmol) **106**, 15 ml THF und 27 mg (0.04 mmol)  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  versetzt und 3 d unter Rückfluß erhitzt. Es werden einige ml ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zugesetzt, zur Trockne eingedampft, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und über  $\text{SiO}_2$  filtriert. Das eingedampfte Filtrat wird mit 100 ml AcOH und 0.4 ml konz. HCl versetzt und 3 h auf 80 °C erhitzt. Danach wird im Vakuum eingedampft und durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , PE,  $R_F$  = 0.2) gereinigt.

Ausbeute: 0.3 g (1.0 mmol, 27 %)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 5.67 (d,  $J_{(\text{Z})-12-\text{H}} / J_{(\text{E})-12-\text{H}} = 1.0$  Hz, 2H, (Z)-12-H, (Z)-14-H); 5.92 (d,  $J_{(\text{E})-12-\text{H}} / J_{(\text{Z})-12-\text{H}} = 1.0$  Hz, 2H, (E)-12-H, (E)-14-H); 7.43 (dd,  $J = 6.8$  Hz,  $J = 8.5$  Hz, 2H, 3-H, 6-H); 7.56 (dd,  $J = 1.2$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 2H); 7.99 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H); 8.45 (s, 1H, 9-H oder 10-H); 9.09 (s, 1H, 9-H oder 10-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 118.0 (t, C-12, C-14); 122.8 (d); 124.9 (d); 126.7 (d); 127.4 (d); 128.6 (s); 129.7 (d); 131.6 (s); 137.1 (s); 138.5 (s)

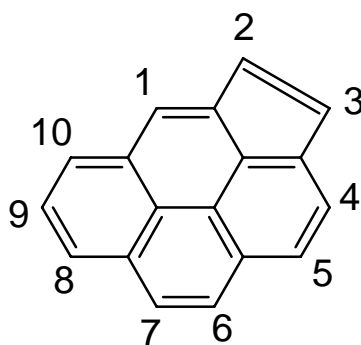
MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 300/298 (44/66)  $[\text{M}^+]$ ; 265/263 (14/30)  $[\text{M}^+-\text{Cl}]$ ; 227 (100)  $[\text{M}^+-2\cdot\text{Cl}-\text{H}]$ ; 226 (66)  $[\text{M}^+-2\cdot\text{Cl}-2\cdot\text{H}]$

Die Substanz ist literaturbekannt [26].

### 3.2.36 Pyrolyse von **107** - Versuch 36

Bei 0.1 mbar und einer Ofentemperatur von 900 °C wird 112 mg **107** verdampft. Es werden 18 mg Pyrolysat aufgefangen (Massenwiederfindung: 16 %, unter Berücksichtigung der Abspaltung von 2·HCl: 21 %). GC-MS-Analytik ergibt eine Substanz mit  $M = 226$  ( $\text{C}_{18}\text{H}_{10}$ ). Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ist zu erkennen, daß es sich um leicht verunreinigtes Cyclopenta[*cd*]pyren (**7**) handelt. Durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , PE,  $R_F = 0.17$ ) werden 12.3 mg **7** (Ausbeute: 15 %) gewonnen.

Spektroskopische Daten von **7**:



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.23 (d,  $J$  = 5.7 Hz, 1H); 7.41 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 1H); 8.01-8.08 (m, 2H); 8.09-8.12 (m, 3H); 8.27 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H); 8.36 (s, 1H); 8.41 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 120.5 (s); 122.1 (s); 122.5 (d); 124.1 (d); 126.3 (d); 126.4 (d); 126.73 (d); 126.76 (d); 127.1 (s); 127.6 (d); 128.4 (d); 130.0 (s); 130.3 (d); 130.7 (s); 131.7 (s); 133.3 (d); 135.4 (s); 138.9 (s)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3086  $\text{cm}^{-1}$  (w); 3039 (w); 3026 (w); 2956 (w); 2924 (w); 1923 (w); 1882 (w); 1794 (w); 1774 (w); 1734 (w); 1718 (w); 1713 (w); 1702 (w); 1698 (w); 1619 (w); 1593 (w); 1548 (w); 1513 (w); 1459 (w); 1384 (m); 1359 (w); 1334 (w); 1225 (w); 1178 (w); 1163 (w); 1130 (w); 1117 (w); 1101 (w); 1071 (w); 1052 (w); 1032 (w); 915 (w); 887 (s); 838 (s); 755 (s); 688 (s); 642 (w); 593 (m); 580 (w); 547 (w); 501 (w); 471 (w); 460 (w); 452 (w); 441 (w)

UV/Vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 208 nm (4.24); 224 (4.44); 2410 (4.31); 288 (4.0); 308 (3.63); 342 (3.78); 354 (3.91); 374 (3.80); 386 (3.43); 424 (3.0)

GC-MS:  $m/z$  (%) = 226 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 113 (20) [ $\text{M}^{2+}$ ]

Die Substanz ist literaturbekannt [47].

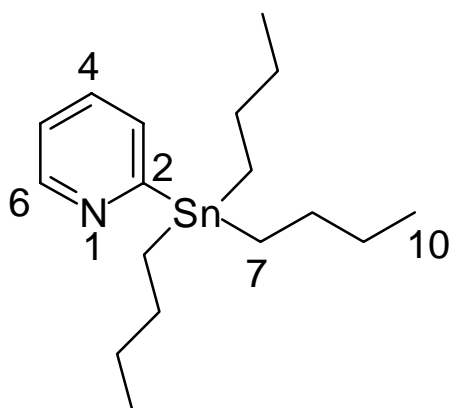
### 3.2.37 2-Tributylstannyl-pyridin (**114**) - Versuch 37

5 g (31.6 mmol) 2-Brompyridin in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $-70^\circ\text{C}$  langsam mit 22 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (35.2 mmol *n*-Butyllithium) versetzt und die Mischung 30 min gerührt. Bei  $-70^\circ\text{C}$  werden 9.5 ml Chlortributylstannan (technisch, 90 %) in



15 ml Et<sub>2</sub>O zugetropft, weitere 4 h bei der selben Temperatur gerührt und über Nacht auf Raumtemp. erwärmt. Es werden 50 ml H<sub>2</sub>O zugesetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Es wird eingedampft und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne im HV abdestilliert. Es wird eine gelbe Flüssigkeit erhalten, die ohne weitere Reinigung weiterverwendet werden kann.

Ausbeute: 10.34 g (28.1 mmol, 89 %)



<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 9.7 (t, CH<sub>2</sub>, Sat. 323 Hz), 13.6 (q, C-10), 27.3 (t, Sat. 57 Hz); 29.0 (t); 121.9 (d); 132.3 (d); 133.2 (d); 150.5 (d, C-6); 174.0 (s, C-2)

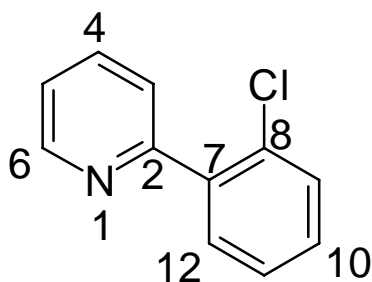
MS (70 eV): m/z (%) = 314/313/312/311/310 (10/22/50/28/38) [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]; 256/254/252 (34/44/28) [M<sup>+</sup>-2·C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-H]; 200/198/196/194 (46/100/70/32) [M<sup>+</sup>-3·C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]

Die Substanz ist literaturbekannt [48].

### 3.2.38 2-(2-Chlorphenyl)-pyridin (**116**) - Versuch 38

10.29 g (28.0 mmol) **114**, 8.2 ml (16.0 g, 67.1 mmol) 1-Chlor-2-iodbenzol und 0.41 g (0.6 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden unter N<sub>2</sub> zusammengegeben und 5 d auf 100 °C erhitzt. Danach wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mit 3-molarer HCl ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> basisch gemacht und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Es wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE/EE 1:1, R<sub>F</sub> = 0.56) gereinigt.

Ausbeute: 3.42 g (18 mmol, 64 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.26-7.82 (m, 7H); 8.72-8.74 (m, 1H, 6-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 122.4 (d); 124.9 (d); 127.0 (d); 129.6 (d); 130.1 (d); 131.5 (d); 132.0 (s); 135.9 (d); 139.1 (s); 149.4 (d, C-6); 156.8 (s, C-2)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 191/189 (15/45) [ $\text{M}^+$ ]; 154 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ]; 127 (25) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{HCN}$ ]

Die Substanz ist literaturbekannt [49].

### 3.2.39 2-(2-Trimethylsilylethynylphenyl)-pyridin (**117**), Synthese aus **116** - Versuch 39

924 mg (38 mmol) Mg werden mit einer Lösung von 4.1 g (37.6 mmol) EtBr in 70 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt und einige min unter Rückfluß erhitzt. Zum kompletten Umsatz des Mg wird noch etwas EtBr zugegeben und kurz aufgekocht. Bei 0 °C werden 6 ml (4.2 g, 42.5 mmol) TMS-Acetylen zugesetzt, auf Raumtemp. erwärmt und 1 h gerührt. Danach werden 3.41 g (18 mmol) **116** in 60 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  sowie 280 mg (0.4 mmol)  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  zugesetzt und 6 d unter Rückfluß erhitzt. Es wird  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben, die Phasen getrennt und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $R_F$  = 0.48) gereinigt. Es werden 3.43 g erhalten. Das Produkt ist laut GC-Analytik (Vergleich mit Referenzsubstanz) mit 2-Phenylpyridin verunreinigt. Die spektroskopischen Daten der reinen Substanz sind unter 3.2.44 aufgeführt.

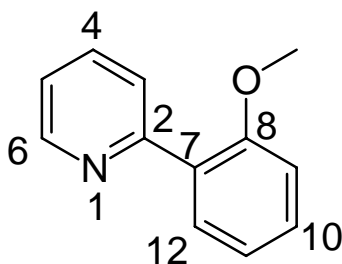
### 3.2.40 2-(2-Methoxyphenyl)-pyridin (**132**) und 4-(2-Methoxyphenyl)-pyridin (**133**) - Versuch 40

12.64 g (102.6 mmol) *o*-Anisidin wird in 100 ml halbkonz. HCl gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von 7.8 g (113.0 mmol) NaNO<sub>2</sub> in 50 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Nach 1 h bei 0 °C wird die Lösung zu 250 ml Pyridin bei 80 °C getropft (innerhalb von 1 h). Nach 1 h bei der gleichen Temperatur wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit 100 ml konz. NH<sub>3</sub> versetzt und erneut eingedampft. Anschließend wird im HV destilliert. Das Destillat wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE/EE 1:1, R<sub>F</sub> (**132**) = 0.46 , R<sub>F</sub> (**133**) = 0.23) aufgetrennt.

Ausbeute: 5.27 g (28.5 mmol, 28 %) **132**

1.26 g (6.8 mmol, 7 %) **133**

**132:**



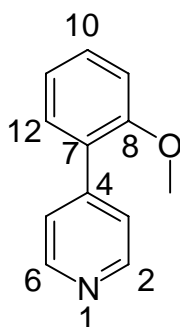
<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 3.84 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6.97-7.11 (m, 2H); 7.16-7.22 (m, 1H); 7.32-7.41 (m, 1H); 7.64-7.83 (m, 3H); 8.70 (d, *J*<sub>6-H/5-H</sub> = 4.8 Hz, 1H, 6-H)

<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 55.6 (q, OCH<sub>3</sub>); 111.4 (d, C-9); 121.0 (d); 121.6 (d); 125.1 (d); 129.0 (s, C-7); 129.9 (d); 131.1 (d); 135.6 (d, C-4); 149.3 (d, C-6); 156.1 (s, C-2 o. C-8); 156.9 (s, C-2 o. C-8)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 185 (100) [M<sup>+</sup>]; 184 (82) [M<sup>+</sup>-H]; 154 (82) [M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>]

Die Substanz ist literaturbekannt [31].

**133:**



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 3.83 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6.98-7.09 (m, 2H, 9-H, 11-H); 7.31-7.49 (m, 4H); 8.62 (d,  $J_{2\text{-H}/3\text{-H}}$  = 5.8 Hz, 2H, 2-H, 6-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 55.5 (q,  $\text{OCH}_3$ ); 111.4 (d, C-9); 121.0 (d); 124.3 (d); 127.6 (s, C-7); 130.1 (d); 130.4 (d); 146.4 (s, C-4); 149.3 (d, C-2, C-6); 156.5 (s, C-8)

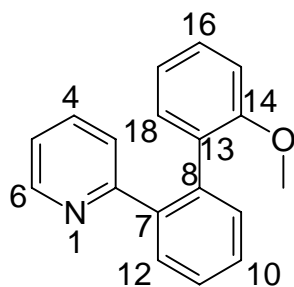
MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 185 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 184 (62) [ $\text{M}^+\text{-H}$ ]; 170 (100) [ $\text{M}^+\text{-CH}_3$ ]; 157 (30) [ $\text{M}^+\text{-OCH}_3$ ]

Die Substanz ist literaturbekannt [31].

### 3.2.41 Versuch der Synthese von **132** durch KUMADA-Kupplung, Synthese von 2-(2-(2-Methoxyphenyl)-phenyl)-pyridin (**138**) - Versuch 41

9.79 g (52.4 mmol) 2-Bromanisol in 50 ml THF wird zu 1.27 g (52.3 mmol) Mg-Spänen (mit  $\text{I}_2$  aktiviert) getropft und 2h unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. werden erst 315 mg (0.48 mmol)  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  und dann 5.44 g (47.9 mmol) 2-Chlorpyridin zugegeben. Es wird 4 d unter Rückfluß erhitzt, mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt und eingeengt. Nach Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  und ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wird ausgeschüttelt, die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , PE/EE 1:1,  $R_F$  = 0.42) gereinigt. Es wird ein rotes Öl erhalten, das langsam zu einem gelb-orangen Feststoff erstarrt.

Ausbeute: 3.64 g (13.9 mmol, 53 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 3.34 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6.70 (d,  $J_{15\text{-H} / 16\text{-H}} = 7.9$  Hz, 1H, 15-H); 6.89-7.08 (m, 3H); 7.20-7.52 (m, 6H); 7.70-7.78 (m, 1H, 4-H); 8.59-8.63 (m, 1H, 6-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 54.9 (q,  $\text{CH}_3$ ); 110.6 (d); 120.6 (d); 121.1 (d); 123.6 (d); 127.7 (d); 128.3 (d); 128.7 (d); 129.6 (d); 130.4 (s); 131.0 (d); 131.4 (d); 135.0 (d); 137.0 (s); 140.2 (s); 149.0 (d, C-6); 156.1 (s); 159.5 (s)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3054  $\text{cm}^{-1}$  (w); 3039 (w); 3014 (w); 2962 (w); 2936 (w); 2834 (w); 1600 (w); 1596 (w); 1585 (m); 1558 (w); 1503 (m); 1488 (m); 1473 (m); 1460 (m); 1452 (m); 1438 (m); 1431 (s); 1278 (m); 1252 (s); 1237 (m); 1180 (m); 1158 (m); 1128 (m); 1110 (w); 1090 (m); 1054 (m); 1031 (m); 1004 (m); 989 (m); 803 (m); 776 (m); 762 (m); 751 (s); 734 (m); 622 (w); 613 (w); 549 (w); 406 (w)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 234 nm (3.76); 242 (4.23); 276 (4.01); 312 (3.10)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 230 (100) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ]

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}$  (261.32)

ber.: C: 82.73 H: 5.79 N: 5.36

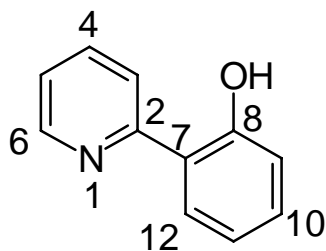
gef.: C: 82.66 H: 5.75 N: 5.19

### 3.2.42 2-(2-Hydroxyphenyl)-pyridin (**134**) - Versuch 42

2.42 g (13.1 mmol) **132**, 10 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 10 ml  $\text{AcOH}$  und 10 ml 57 %ige HI (frisch destilliert) werden zusammengegeben und 3 d unter Rückfluß erhitzt. Danach werden 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$

zugesetzt und 15 min unter Rückfluß erhitzt und eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml H<sub>2</sub>O gelöst, mit NaHCO<sub>3</sub> auf pH = 8 gebracht und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und durch Blitzchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = 0.53).

Ausbeute: 1.42 g (8.3 mmol, 63 %)



<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 6.86-6.94 (m, 1H, 11-H); 7.03 (d, *J*<sub>9-H/10-H</sub> = 8.2 Hz, 1H, 9-H); 7.19-7.35 (m, 2H); 7.76-7.92 (m, 3H); 8.49 (d, *J*<sub>6-H/5-H</sub> = 5.0 Hz, 1H, 6-H)

<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 118.6 (d); 118.8 (d); 119.1 (d); 121.5 (d); 126.1 (d); 131.5 (d); 137.8 (d); 145.7 (d, C-6); 157.8 (s); 159.9 (s)

1 quart. C ist nicht zu sehen

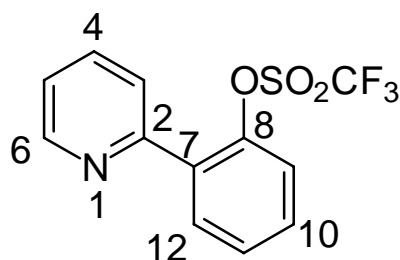
MS (70 eV): *m/z* (%) = 171 (100) [M<sup>+</sup>]; 170 (70) [M<sup>+</sup>-H]; 143 (16) [M<sup>+</sup>-H-HCN]

Die Substanz ist literaturbekannt [31].

### 3.2.43 2-(2-Trifluormethylsulfoxyphenyl)-pyridin (**135**) - Versuch 43

1.4 g (8.2 mmol) **134** wird in 20 ml Pyridin gelöst und bei 0 °C mit 1.8 ml (3.0 g, 10.7 mmol) Tf<sub>2</sub>O tropfenweise versetzt. Es wird 1 h bei 0 °C und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird auf Eiswasser gegossen und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE/EE 1:1, R<sub>F</sub> = 0.57) gereinigt. Man erhält ein gelbes Öl.

Ausbeute: 2.19 g (7.2 mmol, 88 %)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.30-7.33 (m, 1H); 7.38-7.42 (m, 1H), 7.46-7.52 (m, 2H); 7.60-7.62 (m, 1H); 7.75-7.81 (m, 2H); 8.75-8.76 (m, 1H, 6-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 118.4 (q,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 320.5 Hz,  $\text{CF}_3$ ); 122.2 (d); 122.9 (d); 124.3 (d); 128.6 (d); 130.2 (d); 131.9 (d); 133.9 (s); 136.6 (d); 146.9 (s, C-8); 149.7 (d, C-6); 153.7 (s, C-2)

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3086  $\text{cm}^{-1}$  (w); 3064 (w); 3030 (w); 1612 (m); 1588 (m); 1567 (m); 1493 (m); 1471 (m); 1450 (m); 1424 (s); 1304 (w); 1248 (s); 1210 (s); 1140 (s); 1114 (m); 1107 (m); 1094 (m); 1057 (m); 1045 (m); 1026 (m); 992 (w); 890 (s); 787 (s); 768 (s); 757 (m); 734 (w); 720 (m); 714 (m); 648 (m); 619 (s); 602 (s)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 nm (4.02); 270 (3.89); 300 (2.53)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 303 (56) [ $\text{M}^+$ ]; 170 (100) [ $\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{CF}_3$ ]

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}$  (303.26)

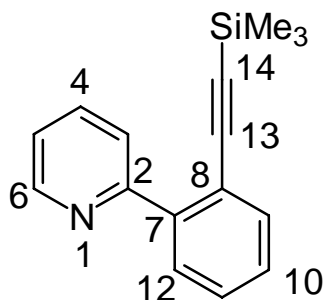
ber.: C: 47.53 H: 2.66 N: 4.62 S: 10.57

gef.: C: 47.31 H: 2.43 N: 4.39 S: 10.70

### 3.2.44 2-(2-Trimethylsilyl ethynylphenyl)-pyridin (**117**) - Versuch 44

2.81 g (9.3 mmol) **135** in 20 ml DMF wird mit 4 ml  $\text{NEt}_3$ , 2.2 ml (3.17 g, 32.2 mmol) TMS-Acetylen und 285 mg (0.4 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  versetzt und 4 h auf 80 °C erhitzt. Laut HPLC-Analyse kommt es dabei zu komplettem Umsatz. Es wird 3 d bei Raumtemp. stehengelassen, eingedampft, in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und über  $\text{SiO}_2$  filtriert. Nach Reinigung durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $R_F$  = 0.2) wird ein rot-braunes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.96 g (3.8 mmol, 41 %)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 0.15 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 7.22-7.26 (m, 1H); 7.30-7.34 (m, 1H); 7.39-7.44 (m, 1H); 7.56-7.59 (m, 1H); 7.67-7.72 (m, 1H); 7.74-7.76 (m, 1H); 7.97-7.99 (m, 1H); 8.69-8.71 (m, 1H, 6-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 0.0 (q,  $\text{SiMe}_3$ ); 98.4 (s, C-14); 104.8 (s, C-13); 121.4 (s); 122.5 (d); 124.9 (d); 128.4 (d); 129.2 (d); 129.9 (d); 133.7 (d); 135.7 (d); 142.7 (s); 149.6 (d); 157.7 (s, C-2)

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3064  $\text{cm}^{-1}$  (w); 3008 (w); 2960 (m); 2899 (w); 2156 (m); 1606 (w); 1585 (m); 1570 (m); 1561 (w); 1488 (w); 1460 (s); 1451 (w); 1438 (w); 1424 (m); 1409 (w); 1301 (w); 1261 (w); 1250 (s); 1210 (w); 1152 (w); 1060 (w); 1022 (w); 865 (s); 843 (s); 796 (m); 758 (s); 747 (m); 736 (m); 699 (w); 647 (m); 639 (m); 614 (m)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 242 nm (4.27); 246 (4.14); 262 (4.15); 272 (4.08); 274 (4.07); 276 (4.06); 280 (4.04); 308 (3.08); 312 (2.80)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 251 (40) [ $\text{M}^+$ ]; 250 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ]; 236 (16) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NSi}$  (251.40)

ber.: C: 76.46 H: 6.82 N: 5.58

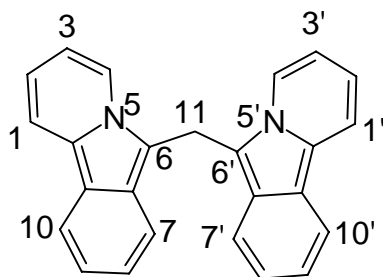
gef.: C: 76.46 H: 6.76 N: 5.49



### 3.2.45 Versuch der Synthese von 2-(2-Ethynylphenyl)-pyridin (**119**), Synthese von Bis-(pyrido[2,1-a]isoindol-(6)-yl)-methan (**118**) - Versuch 45

2.63 g (10.5 mmol) **117** (verunreinigt mit 2-Phenylpyridin) in 100 ml THF wird unter N<sub>2</sub> mit 1.18 g (3.7 mmol) TBAF·3 H<sub>2</sub>O in 10 ml H<sub>2</sub>O versetzt, die Lösung entgast und bei Raumtemp. 1 d gerührt. Es wird eingedampft, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mit H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit CHCl<sub>3</sub>/PE ausgekocht und der gelbe Feststoff abfiltriert. Dieser erweist sich als saubere Substanz (0.57 g). Aus dem Filtrat kristallisieren weitere 0.17 g der selben Substanz aus. Durch langsames Eindampfen einer Lösung in Et<sub>2</sub>O werden Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen (s. Anhang 4.1.4).

Ausbeute: 0.74 g (2.1 mmol, 41 %)



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 5.04 (s, 2H, 11-H); 6.70-6.74 (m, 4H); 7.15 (ddd, *J* = 0.8 Hz, *J* = 6.6 Hz, *J* = 8.2 Hz, 2H); 7.32 (ddd, *J* = 0.9 Hz, *J* = 6.6 Hz, *J* = 8.5 Hz, 2H); 7.51 ("d", *J* = 8.6 Hz, 2H); 7.80-7.83 (m, 2H); 8.03-8.06 (m, 2H); 8.15 ("dt", *J* = 0.9 Hz, *J* = 8.3 Hz, 2H)

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 21.2 (t, C-11); 106.9 (s); 112.6 (d); 115.5 (d); 116.0 (d); 16.4 (s); 118.2 (d); 118.6 (d); 119.8 (d); 120.3 (d); 124.7 (d); 125.7 (s); 126.2 (s)

IR (KBr): ν̄ = 3047 cm<sup>-1</sup> (w); 3028 (w); 2923 (w); 1602 (s); 1504 (w); 1446 (m); 1350 (m); 1343 (w); 1308 (s); 1291 (w); 1256 (m); 1211 (m); 1163 (w); 1151 (w); 1127 (m); 996 (m); 974 (w); 776 (w); 740 (s); 726 (s); 715 (s); 700 (s); 587 (w); 560 (w); 545 (w); 526 (w); 436 (w); 422 (s)

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 252 nm (4.84); 274 (4.44); 362 (4.32); 374 (4.36); 416 (3.60); 442 (3.52); 472 (3.35); 602 (3.45); 644 (4.04)

MS (70 eV): m/z (%) = 346 (100) [M<sup>+</sup>]; 345 (58) [M<sup>+</sup>-H]; 180 (78) [M<sup>+</sup>-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N]

Zersetzungstemperatur: 200 °C

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (346.43)

ber.: 346.147

gef.: 346.147 ± 2 ppm

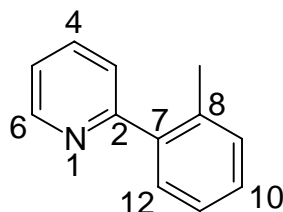
ber.: C: 86.68 H: 5.24 N: 8.09

gef.: C: 86.70 H: 5.24 N: 7.97

### 3.2.46 2-(2-Methylphenyl)-pyridin (**139**) - Versuch 46

6.4 g (37.4 mmol) 2-Bromtoluol in 30 ml Et<sub>2</sub>O wird zu 0.91 g (37.4 mmol) Mg-Spänen getropft und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. werden erst 300 mg (0.46 mmol) Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und dann 5.09 g (32.2 mmol) 2-Brompyridin zugegeben, worauf das Lösemittel heftig zu sieden beginnt. Es wird noch 2 h unter Rückfluß erhitzt und dann bei Raumtemp. mit H<sub>2</sub>O und NH<sub>4</sub>Cl versetzt. Es wird mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, die organische Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10:1, R<sub>F</sub> = 0.38) gereinigt. Es wird ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 3.77 g (22.3 mmol, 69 %)



<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 2.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7.21-7.29 (m, 4H); 7.37-7.41 (m, 2H); 7.70-7.78 (m, 1H, 4-H); 8.68-8.70 (m, 1H, 6-H)

<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 20.2 (q, CH<sub>3</sub>); 121.6 (d); 124.1 (d); 125.8 (d); 128.3

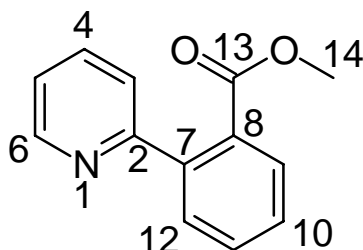
(d); 129.6 (d); 130.7 (d); 135.7 (s); 136.2 (d); 140.0 (s); 149.1 (d, C-6); 160.0 (s, C-2)

Die Substanz ist literaturbekannt [50].

### 3.2.47 2-Pyrid-(2-yl)-benzoesäuremethylester (**140**) - Versuch 47

14 g (82.8 mmol) **139**, 33.07 g (209.3 mmol)  $\text{KMnO}_4$ , 2 ml Aliquat 336 und 300 ml  $\text{H}_2\text{O}$  werden zusammengegeben und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Stehen über Nacht wird das gebildete  $\text{MnO}_2$  abfiltriert, 3.2 g (80 mmol)  $\text{NaOH}$  zugesetzt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase wird mit  $\text{HCl}$  angesäuert und eingedampft. Zur Trocknung wird mit Toluol 1.5 h am Wasserabscheider gekocht und eingedampft. Nach Zusatz von 200 ml  $\text{MeOH}$  und 2 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird 3 d unter Rückfluß erhitzt. Es wird eingengt, auf Eiswasser gegossen, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  basisch gemacht und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

Ausbeute: 12.28 g (58.1 mmol, 70 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 3.68 (s, 3H, 14-H); 7.22-7.28 (m, 1H); 7.40-7.57 (m, 4H); 7.71-7.84 (m, 2H, 4-H, 9-H); 8.62-8.66 (m, 1H, 6-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 52.0 (q, C-14); 122.0 (d); 122.7 (d); 128.3 (d); 129.7 (d); 131.1 (d); 131.5 (s); 136.3 (d, C-4); 140.8 (s); 149.0 (d, C-6), 158.5 (s, C-2); 169.2 (s, C-13)

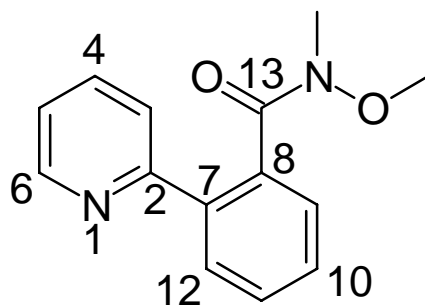
MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 213 (4)  $[\text{M}^+]$ ; 198 (18)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ ; 182 (100)  $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$ ; 154 (14)  $[\text{M}^+ - \text{COOCH}_3]$

Die Substanz ist literaturbekannt [51].

### 3.2.48 2-Pyrid-(2-yl)-N-methoxy-N-methyl-benzamid (**141**) - Versuch 48

3.4 g (34.9 mmol) HN(OMe)Me·HCl wird in 230 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und bei 0 °C tropfenweise mit 35 ml 1-molarer Lösung von Me<sub>2</sub>AlCl in Hexan (entspricht 35 mmol Me<sub>2</sub>AlCl) versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. Nach 3 h wird 2.36 g (11.1 mmol) **140** in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben. Es wird 11 h gerührt und dann mit einer Phosphat-Pufferlösung aus 21.47 g K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·3 H<sub>2</sub>O, 5 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 100 ml H<sub>2</sub>O tropfenweise versetzt und 30 min gerührt. Nach Filtration über Celite werden die Phasen getrennt, die organische Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, EE, R<sub>F</sub> = 0.33) gereinigt. Es wird ein zähes farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 2.19 g (9.0 mmol, 82 %)



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2.94 + 3.21 (2·s, zusammen 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.32 + 3.74 (2·s, zusammen 3H, N-OCH<sub>3</sub>); 7.22-7.25 (m, 1H); 7.43-7.53 (m, 3H); 7.61-7.62 (m, 1H); 7.72-7.76 (m, 2H); 8.64-8.66 (m, 1H, 6-H)

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 33.1 (q, N-CH<sub>3</sub>); 61.0 (q, N-OCH<sub>3</sub>); 122.2 (d); 127.6 (d); 128.4 (d); 129.4 (d); 135.0 (s); 136.6 (d); 137.8 (s); 149.2 (d, C-6)

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3292 cm<sup>-1</sup> (w); 3060 (w); 3004 (w); 2972 (w); 2935 (w); 2900 (w); 2873 (w); 2817 (w); 1659 (s); 1614 (w); 1598 (w); 1588 (m); 1578 (w); 1562 (w); 1495 (w); 1471 (m); 1463 (m); 1441 (m); 1428 (m); 1411 (w); 1374 (m); 1210 (w); 1153 (w); 1023 (w); 991 (m); 801 (w); 780 (w); 752 (s); 700 (w); 630 (m)

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 234 nm (3.54); 244 (4.06); 276 (3.93); 296 (3.30)

MS (70 eV): m/z (%) = 182 (100) [M<sup>+</sup>-N(OMe)Me]

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (242.28)

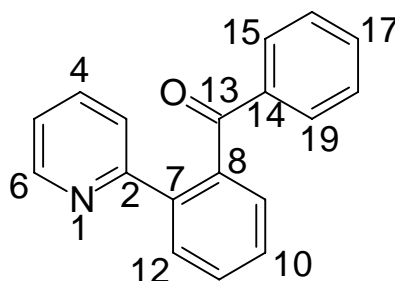
ber.: C: 69.41 H: 5.82 N: 11.56

gef.: C: 69.02 H: 5.87 N: 11.45

### 3.2.49 2-(2-Benzoylphenyl)-pyridin (**142**) - Versuch 49

6.55 g (41.7 mmol) Brombenzol in 50 ml THF wird zu 1.07 g (44 mmol) Mg-Spänen getropft und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wird die Phenylmagnesiumbromid-Lösung zu 2.14 g (8.8 mmol) **141** in 25 ml THF getropft und auf Raumtemp. erwärmt. Nach Rühren über Nacht wird mit verd. HCl versetzt, 5 min gerührt und mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert. Das THF wird im Vakuum entfernt, H<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugesetzt und durch eine Fritte filtriert. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, PE/EE 3:1, R<sub>F</sub> = 0.2). Es wird ein gelb-oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.1 g (4.2 mmol, 48 %)



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 6.99 (ddd, *J*<sub>5-H/3-H</sub> = 1.2 Hz, *J*<sub>5-H/6-H</sub> = 4.7 Hz, *J*<sub>5-H/4-H</sub> = 7.3 Hz, 1H, 5-H); 7.23-7.27 (m, 2H); 7.37 (tt, *J* = 1.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 1H); 7.47-7.62 (m, 5H); 7.67-7.70 (m, 2H); 7.76 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H); 8.35 (ddd, *J*<sub>6-H/3-H</sub> = 1.0 Hz, *J*<sub>6-H/4-H</sub> = 1.7 Hz, *J*<sub>6-H/5-H</sub> = 4.8 Hz, 1H, 6-H)

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 121.9 (d); 122.6 (d); 128.0 (d); 128.5 (d); 128.7 (d); 129.0 (d); 129.4 (d); 130.2 (d); 132.3 (d); 136.3 (d); 137.9 (s); 139.48 (s); 139.55 (s); 148.9 (d, C-6); 156.7 (s, C-2)

Signal für C-13 ist nicht zu sehen, 2 CH fehlen bzw. isochrome Signale

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3313 cm<sup>-1</sup> (w); 3296 (w); 3062 (w); 3028 (w); 2925 (w); 1667 (s); 1596 (m); 1587 (s); 1559 (w); 1471 (m); 1453 (m); 1439 (m); 1426 (m); 1320 (w); 1309 (m); 1301 (w); 1284 (s); 1248 (m); 1237 (m); 1149 (w); 936 (m); 926 (m); 798 (m); 756 (s); 748 (s); 744 (s); 715 (m); 701 (s); 644 (s); 629 (m); 618 (w); 510 (w); 410 (w)

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 248 nm (4.30); 270 (4.09); 274 (4.05); 276 (4.03); 280 (3.99); 282 (3.97); 306 (3.27); 314 (2.96); 318 (2.85)

MS (70 eV): m/z (%) = 259 (11) [M<sup>+</sup>]; 230 (55) [M<sup>+</sup>-H-CO]; 182 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]

Schmp.: 103 °C

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NO (259.31)

ber.: C: 83.38 H: 5.05 N: 5.40

gef.: C: 83.91 H: 4.95 N: 5.23

### 3.2.50 Versuch der Darstellung von 2-(2-Phenylethynylphenyl)-pyridin (**143**) - Versuch 50

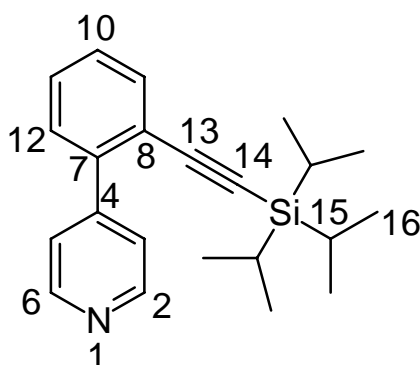
2.7 ml einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung (4.3 mmol *n*-Butyllithium) wird in 5 ml THF gelöst und bei -80 °C mit 0.8 g (5.0 mmol) HMDS in 5 ml THF versetzt. Es wird langsam auf 0 °C erwärmt und dann bei -80 °C tropfenweise mit einer Lösung von 0.9 g (4.1 mmol) (EtO)<sub>2</sub>POCHCl<sub>2</sub> [52] und 1.0 g (3.9 mmol) **142** in 10 ml THF versetzt. Nach 10 min wird langsam auf 0 °C erwärmt, auf -60 °C abgekühlt und 5.6 ml einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung (9.0 mmol *n*-Butyllithium) zugesetzt. Nach Erwärmen auf 0 °C wird mit H<sub>2</sub>O versetzt und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, R<sub>F</sub> = 0.53) gereinigt. Das erhaltene Produkt ist lt. GC-MS-Analyse mit mehreren Substanzen verunreinigt, unter denen auch das Edukt erkannt werden kann.

### 3.2.51 4-(2-Triisopropylsilylethynylphenyl)-pyridin (**148**) - Versuch 51

0.43 g (2.3 mmol) **133** werden mit 20 ml 57%iger HI versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die HI wird größtenteils abdestilliert, die Reaktionslösung mit H<sub>2</sub>O verdünnt und mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> und AcOH neutralisiert. Es wird mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, die organische Phase mit

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 10 ml Pyridin gelöst und bei 0 °C langsam mit 0.6 ml Tf<sub>2</sub>O versetzt. Nach 1 h bei 0 °C wird auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht gerührt. Danach wird auf Eiswasser gegossen und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es wird in 10 ml DMF gelöst, mit 2 ml NEt<sub>3</sub>, 58 mg (0.08 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.7 ml TiPS-Acetylen versetzt, auf 120 °C erhitzt und 4 d bei 80 °C gerührt. Nach Zugabe von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O wird ausgeschüttelt, die organische Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Nach Reinigung durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, R<sub>F</sub> = 0.54) wird ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.45 g (1.3 mmol, 58 % ab **133**)



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.016 + 1.022 (2·s, 21H, 15-H, 16-H); 7.35-7.44 (m, 3H); 7.58-7.59 (m, 2H); 7.63-7.66 (m, 1H); 8.63-8.65 (m, 2H, 2-H, 6-H)

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 11.2 (d, C-15); 18.5 (q, C-16); 95.6 (s, C-14); 105.2 (s, C-13); 121.9 (s); 124.4 (d); 128.4 (d); 128.8 (d); 128.9 (d); 134.1 (d); 140.8 (s); 148.6 (d, C-2, C-6); 149.0 (s)

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup> (w); 3027 (w); 2958 (s); 2943 (s); 2891 (s); 2865 (s); 2155 (m); 1637 (w); 1610 (w); 1600 (m); 1593 (m); 1568 (w); 1543 (w); 1501 (w); 1473 (s); 1464 (s); 1442 (m); 1410 (m); 1384 (w); 1367 (w); 1244 (w); 1212 (w); 1111 (w); 1072 (w); 1050 (w); 1017 (w); 993 (m); 919 (w); 883 (s); 842 (m); 822 (s); 760 (s); 736 (m); 709 (w); 678 (s); 663 (s); 639 (s); 626 (m); 618 (s)

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 242 nm (4.45); 266 (4.19); 296 (3.37)

MS (70 eV): m/z (%) = 335 (14) [M<sup>+</sup>]; 292 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]

C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>NSi (335.56)

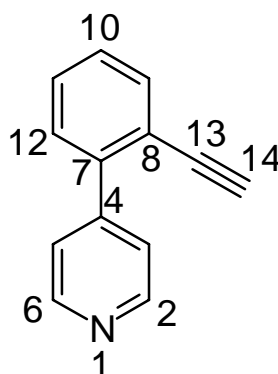
ber.: 335.2069

gef.: 335.2061  $\pm$  2 ppm

### 3.2.52 4-(2-Ethynylphenyl)-pyridin (**149**) - Versuch 52

0.4 g (1.2 mmol) **148** in 20 ml THF wird mit 2 ml einer 1.1-molaren Lösung von TBAF in THF (2.2 mmol TBAF) und 2 ml H<sub>2</sub>O versetzt und 1 d gerührt. Es wird eingedampft, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O versetzt und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, R<sub>F</sub> = 0.33) gereinigt. Dabei wird ein beigefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.18 g (1.0 mmol, 84 %)



<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 3.10 (s, 1H, 14-H); 7.33-7.67 (m, 6H); 8.67 (d,  $J_{2-H/3-H}$  = 6.0 Hz, 2H, 2-H, 6-H)

<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 81.2 (d, C-14); 82.1 ("s", C-13); 120.4 (s, C-8); 124.0 (d); 128.3 (d); 129.1 (d); 129.2 (d); 134.1 (d); 141.4 (s); 147.8 (s); 149.4 (d, C-2, C-6)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3211 cm<sup>-1</sup> (s); 3052 (w); 3022 (w); 2096 (w); 1601 (m); 1594 (m); 1542 (m); 1475 (m); 1443 (w); 1411 (m); 1220 (w); 1112 (w); 991 (m); 826 (s); 765 (m); 751 (s); 740 (s); 732 (s); 712 (s); 677 (s); 618 (m); 577 (m); 533 (w); 504 (w); 460 (m)

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 nm (4.12); 254 (4.1); 290 (3.15); 294 (2.95)

MS (70 eV): m/z (%) = 179 (100) [M<sup>+</sup>]; 178 (50) [M<sup>+</sup>-H]; 152 (37) [M<sup>+</sup>-HCN]; 151 (36) [M<sup>+</sup>-H-HCN]



Schmp.: 78 °C

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N (179.22)

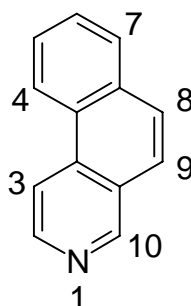
ber.: C: 87.12 H: 5.06 N: 7.82

gef.: C: 87.22 H: 5.03 N: 7.74

### 3.2.53 Pyrolyse von **149** - Versuch 53

Bei einer Ofentemperatur von 810 °C und 0.5 mbar wird 72 mg (0.4 mmol) **149** bei max. 120 °C verdampft. Es wird 50 mg Pyrolysat aufgefangen (Massenwiederfindung: 69 %). Durch HPLC-UV-Analyse sind neben dem Hauptprodukt Benz[*f*]isochinolin (**150**) noch 5 weitere Substanzen zu erkennen, von denen eine durch Vergleich des UV-Spektrums als **115** (Vergleich mit der bei der Pyrolyse von **159** erhaltenen Substanz) identifiziert werden kann. Durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, R<sub>F</sub> = 0.26) wird 24 mg **150** erhalten (Ausbeute: 33 %).

Spektroskopische Daten von **150**:



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 7.71 - 7.75 (m, 2H); 7.81 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H); 7.86 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H); 7.81 / 7.86 (AB-System, 8-H, 9-H); 7.94-7.96 (m, 1H); 8.44 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H); 8.66-8.69 (m, 1H); 8.76 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H); 9.26 (s, 1H, 10-H)

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 116.2 (d); 123.2 (d); 124.6 (d); 127.2 (d); 128.3 (s); 128.6 (d); 128.8 (d); 128.9 (d); 133.6 (s); 135.1 (s); 144.4 (d, C-2); 151.2 (d, C-10)

IR (KBr): = 3389 cm<sup>-1</sup> (w); 3289 (w); 3050 (w); 3041 (w); 3028 (w); 2998 (w); 2992 (w); 2926 (w); 1620 (m); 1583 (m); 1571 (w); 1519 (m); 1484 (w); 1457 (w); 1427 (m); 1394 (m);

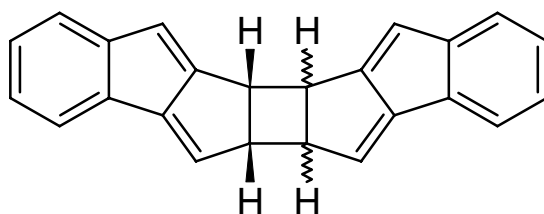
1295 (w); 1286 (m); 1251 (m); 1192 (m); 1182 (w); 1159 (w); 1106 (m); 1036 (m); 1014 (w); 926 (w); 873 (m); 834 (s); 814 (s); 749 (s); 730 (s); 717 (s); 624 (m); 601 (m); 425 (m)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 234 nm (3.95); 238 (4.16); 248 (4.66); 252 (4.70); 272 (4.10); 280 (3.99); 294 (4.00); 320 (3.00); 334 (3.28); 350 (3.37)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 179 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 178 (24) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ]; 152 (14) [ $\text{M}^+ - \text{HCN}$ ]; 151 (16) [ $\text{M}^+ - \text{HCN} - \text{H}$ ]

Die Substanz ist literaturbekannt [53].

**151:** Spektroskopische Daten unter 3.2.56

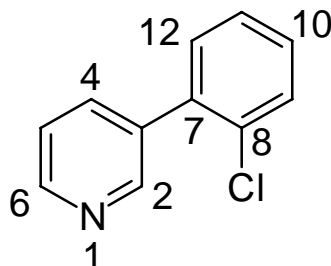


### 3.2.54 3-(2-Chlorphenyl)-pyridin (**158**) - Versuch 54

4.99 g (31.6 mmol) 3-Brompyridin in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $-90^\circ\text{C}$  langsam mit 22 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (35.2 mmol *n*-Butyllithium) versetzt und 30 min gerührt. Bei der gleichen Temperatur werden 9.5 ml  $\text{ClSnBu}_3$  (technisch, 90 %ig) zugetropft. Es wird 4 h bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend wird über Nacht auf Raumtemp. erwärmt, mit 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird im HV abdestilliert. Es wird 10.41 g eines gelben Öls erhalten (3-Tributylstannyl-pyridin), das trotz Verunreinigungen (vermutlich andere Stannane) ohne weitere Reinigung verwendet werden kann. 2.02 g dieses Öls, 1.56 g (6.5 mmol) 1-Chlor-2-iodbenzol, 128 mg (0.6 mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 0.61 g (2.3 mmol)  $\text{PPh}_3$  werden in 10 ml DMF unter  $\text{N}_2$  zusammengegeben und 6 d auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Es wird im Vakuum eingedampft, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen, filtriert und 3 x mit halbkonzentrierter HCl extrahiert. Die HCl-Phase wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$

ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $R_F = 0.5$ ) gereinigt. Es wird ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.5 g (2.6 mmol, 43 % bezogen auf 3-Brompyridin)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.29\text{--}7.37$  (m, 4H); 7.47–7.50 (m, 1H); 7.77–7.80 (m, 1H); 8.62 (dd,  $J_{6\text{-H}/4\text{-H}} = 1.5$  Hz,  $J_{6\text{-H}/5\text{-H}} = 4.8$  Hz, 1H, 6-H); 8.69 (d,  $J_{2\text{-H}/4\text{-H}} = 2.3$  Hz, 1H, 2-H)

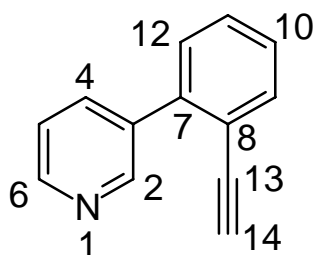
$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 122.8$  (d); 127.1 (d); 129.4 (d); 130.1 (d); 131.2 (d); 132.7 (s); 135.0 (s); 136.81 (s); 136.85 (d, C-4); 148.7 (d); 149.9 (d)

Die Substanz ist literaturbekannt [54].

### 3.2.55 3-(2-Ethynylphenyl)-pyridin (**159**) - Versuch 55

2.8 ml (4.03 g, 37.0 mmol) EtBr in 45 ml THF wird zu 0.9 g (37.0 mmol) Mg-Spänen in 5 ml THF getropft und die Suspension kurz aufgekocht. Unter Eiswasserkühlung wird 7 ml (4.9 g, 49.5 mmol) TMS-Acetylen zugetropft und 45 min bei Raumtemp. gerührt. Es werden 0.39 g (0.6 mmol)  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  und 2.15 g (11.3 mmol) **158** in 38 ml THF zugegeben und 13 d unter Rückfluß erhitzt. Danach werden gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung,  $\text{Et}_2\text{O}$  und gesättigte  $\text{NaCl}$ -Lösung zugegeben und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PE}/\text{Et}_2\text{O}$  1:1,  $R_F = 0.32$ ) gereinigt. Die erhaltenen 1.47 g 3-(2-Trimethylsilylethynyl)-pyridin werden in 30 ml THF gelöst und unter  $\text{N}_2$  mit 5 ml einer 1.1-molaren Lösung von TBAF in THF (5.5 mmol TBAF) sowie 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und 3 d gerührt. Nach Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wird ausgeschüttelt, die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $R_F = 0.37$ ) gereinigt. Es wird ein rötliches Öl erhalten.

Ausbeute: 0.98 g (5.5 mmol, 48 %)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 3.07 (s, 1H, 14-H); 7.33-7.38 (m, 3H); 7.42-7.46 (m, 1H); 7.64 (dd,  $J$  = 1.2 Hz,  $J$  = 7.9 Hz, 1H); 7.90-7.93 (m, 1H, 4-H); 8.61 (dd,  $J_{6\text{-H}/4\text{-H}}$  = 1.6 Hz,  $J_{6\text{-H}/5\text{-H}}$  = 4.7 Hz, 1H, 6-H); 8.81-8.82 (m, 1H, 2-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 80.8 (d, C-14); 82.4 ("s", C-13); 120.7 (s); 122.8 (d); 127.8 (d); 129.2 (d); 129.4 (d); 133.9 (d); 135.8 (s); 136.5 (d); 140.7 (s); 148.6 (d); 149.8 (d)

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3288  $\text{cm}^{-1}$  (m); 3205 (w); 3197 (w); 3061 (w); 3031 (w); 2101 (w); 1468 (m), 1440 (w); 1408 (m); 1001 (w); 760 (s); 713 (s); 651 (m)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 236 nm (3.7); 242 (4.07); 252 (4.06); 272 (3.84); 302 (2.61); 310 (2.13)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 179 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 178 (44) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ]; 152 (24) [ $\text{M}^+ - \text{HCN}$ ]; 151 (22) [ $\text{M}^+ - \text{H} - \text{HCN}$ ]

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$  (179.22)

ber.: C: 87.12 H: 5.06 N: 7.82

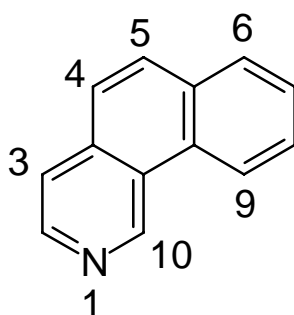
gef.: C: 87.17 H: 5.07 N: 7.69

### 3.2.56 Pyrolyse von **159** - Versuch 56

Bei einer Ofentemperatur von 820 °C und einem Druck von 0.1 mbar wird 484 mg **159** verdampft. Es wird 380 mg Pyrolysat aufgefangen (Massenwiederfindung: 79 %). Das Pyrolysat wird durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) aufgetrennt. Dabei werden 50 mg

(0.28 mmol, 10 %) Benz[*h*]isochinolin (**161**) ( $R_F = 0.24$ ), 60 mg (0.34 mmol, 12 %) Benzo[*f*]chinolin (**160**) ( $R_F = 0.36$ ) sowie 140 mg eines gelben Feststoffs ( $R_F = 0.75$ ), der sich lt.  $^1\text{H}$  NMR als nicht einheitlich erweist. Daher wird dieser aus PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert und anschließend im HV sublimiert. Durch  $^1\text{H}$  NMR ist zu erkennen, daß es sich trotzdem um keine einheitliche Substanz sondern vermutlich um ein Gemisch aus 2 Substanzen (möglicherweise 2 Stereoisomere) mit einer deutlichen Hauptkomponente handelt. Die spektroskopischen Daten ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, MS) weisen bei Vergleich mit der Literatur [35] auf die unten gezeigte Struktur **151** für die Hauptkomponente hin.

Spektroskopische Daten Benz[*h*]isochinolin (**161**):



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.63\text{--}7.75$  (m, 4H); 7.90–7.93 (m, 2H); 8.70 (d,  $J_{2\text{-H}/3\text{-H}} = 5.2$  Hz, 1H, 2-H); 8.77 (d,  $J_{9\text{-H}/8\text{-H}} = 8.3$  Hz, 1H, 9-H); 10.03 (s, 1H, 10-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 121.2$  (d); 121.9 (d); 124.8 (d); 127.4 (d); 128.9 (d); 129.3 (s); 131.7 (d); 132.1 (s); 135.9 (s); 144.9 (d); 146.6 (d)

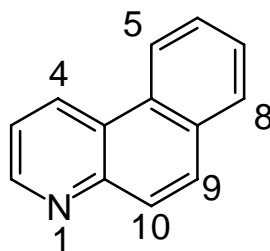
1 quart. C fehlt

IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3060$  (m); 3037 (m); 2957 (w); 2934 (w); 2927 (w); 2868 (w); 1928 (w); 1718 (w); 1709 (w); 1665 (w); 1632 (w); 1610 (s); 1596 (m); 1565 (w); 1501 (w); 1449 (m); 1440 (m); 1422 (m); 1406 (m); 1240 (s); 1144 (w); 1063 (w); 996 (m); 882 (w); 869 (m); 844 (s); 809 (w); 748 (s); 714 (m); 636 (m)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 179 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 178 (18) [ $\text{M}^+\text{-H}$ ]; 152 (10) [ $\text{M}^+\text{-HCN}$ ]; 151 (12) [ $\text{M}^+\text{-H-HCN}$ ]

Die Substanz ist literaturbekannt [55].

Spektroskopische Daten Benzo[*f*]chinolin (**160**):



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.51 (dd,  $J_{3\text{-H}/2\text{-H}} = 4.4$  Hz,  $J_{3\text{-H}/2\text{-H}} = 8.4$  Hz, 1H, 3-H); 7.60-7.68 (m, 2H); 7.89-7.91 (m, 1H); 7.95 (d,  $^3J = 9.2$  Hz, 1H, 9-H o. 10-H); 7.99 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 1H, 9-H o. 10-H); 8.56 ("d",  $^3J = 8.0$  Hz, 1H, 5-H); 8.89 (dd,  $J_{4\text{-H}/2\text{-H}} = 1.7$  Hz,  $J_{4\text{-H}/3\text{-H}} = 8.4$  Hz, 1H, 4-H); 8.94 (dd,  $J_{2\text{-H}/4\text{-H}} = 1.6$  Hz,  $J_{2\text{-H}/3\text{-H}} = 4.4$  Hz, 1H, 2-H)

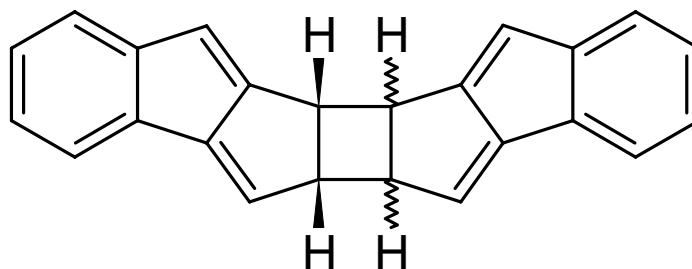
$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 121.2 (d); 122.5 (d); 125.4 (s); 127.1 (d); 127.3 (d); 128.1 (d); 128.7 (d); 129.6 (s); 130.7 (d); 130.9 (d); 131.6 (s), 148.1 (s, C-10a); 149.6 (d, C-2)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060 (w); 3049 (w); 3039 (w); 3012 (w); 2958 (w); 2926 (w); 2854 (w); 1942 (w); 1734 (w); 1707 (w); 1702 (w); 1635 (w); 1629 (w); 1619 (w); 1606 (w); 1591 (w); 1585 (w); 1572 (m); 1494 (m); 1452 (m); 1419 (w); 1386 (m); 1299 (m); 1274 (w); 1235 (w); 1218 (w); 1193 (w); 1092 (w); 996 (w); 870 (w); 838 (s); 816 (s); 748 (s); 722 (w); 707 (w); 553 (w); 498 (m); 441 (w)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 179 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 178 (22) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ]; 152 (8) [ $\text{M}^+ - \text{HCN}$ ]; 151 (12) [ $\text{M}^+ - \text{H} - \text{HCN}$ ]

Die Substanz ist literaturbekannt [56].

Spektroskopische Daten **151** (vermutlich Gemisch aus 2 Substanzen, evtl. Stereoisomere):



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 3.22 (d,  $J$  = 4.1 Hz); 3.32-3.35 (m); 3.64-3.68 (m); 3.78-3.80 (m); 6.43 (s); 6.49 (s); 6.89 (t,  $J$  = 2 Hz); 7.14 (td,  $J$  = 1.5 Hz,  $J$  = 7.2 Hz); 7.27-7.32 (m); 7.65-7.68 (m)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 40.9 (d); 41.1 (d); 57.6 (d); 58.0 (d); 116.5 (d); 116.7 (d); 120.8 (d); 122.5 (d); 123.7 (d); 128.4 (d); 129.9 (s); 134.1 (d); 134.9 (d); 151.0 (s); 151.9 (s); 155.7 (s)

IR (KBr): 3062 (w); 3038 (w); 3008 (w); 2939 (w); 2926 (w); 2853 (w); 1708 (w); 1702 (w); 1653 (w); 1637 (w); 1600 (s); 1588 (w); 1567 (w); 1459 (w); 1447 (m); 1435 (w); 1323 (w); 1299 (w); 1287 (w); 1187 (w); 1169 (w); 1142 (w); 1015 (w); 986 (w); 935 (w); 879 (w); 869 (w); 838 (m); 830 (w); 762 (s); 750 (s); 705 (s); 683 (w); 562 (w); 468 (w); 452 (w)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 304 (6) [ $\text{M}^+$ ]; 152 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_8$ ]

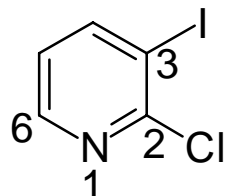
MS (CI,  $\text{NH}_3$ , pos.):  $m/z$  (%) = 305 (100) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ]

### 3.2.57 2-Chlor-3-iod-pyridin (**172**) - Versuch 57

7 ml  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  in 200 ml THF wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mit 32 ml einer 1.6-molaren  $n$ -Butyllithium-Lösung in Hexan (51.2 mmol  $n$ -Butyllithium) versetzt und die Reaktionsmischung nach 30 min auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann werden 5.65 g (49.8 mmol 2-Chlorpyridin) zugegeben und 4 h bei  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 12.7 g (50 mmol)  $\text{I}_2$  zugesetzt und 1 h bei  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  wird eingeeengt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und

eingedampft . Der Rückstand wird im HV sublimiert. Das Produkt weist noch leichte Verunreinigungen auf, kann jedoch ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

Ausbeute: 3.68 g (15.4 mmol, 31 %)



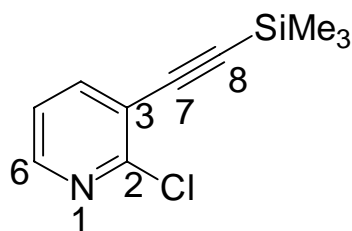
$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 6.96 (dd,  $J_{5\text{-H}/6\text{-H}}$  = 4.7 Hz,  $J_{5\text{-H}/4\text{-H}}$  = 7.8 Hz, 1H, 5-H); 8.16 (dd,  $J_{4\text{-H}/6\text{-H}}$  = 1.7 Hz,  $J_{4\text{-H}/5\text{-H}}$  = 7.8 Hz, 1H, 4-H); 8.37 (dd,  $J_{6\text{-H}/4\text{-H}}$  = 1.7 Hz,  $J_{6\text{-H}/5\text{-H}}$  = 4.7 Hz, 1H, 6-H)

Die Substanz ist literaturbekannt [57].

### 3.2.58 2-Chlor-3-trimethylsilylethynyl-pyridin (**173**) - Versuch 58

0.44 g (1.8 mmol) **172** in 20 ml  $\text{NEt}_3$  wird mit 65 mg (0.09 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , 0.5 ml Trimethylsilylacetylen und einer Spatelspitze CuI versetzt und die Lösung 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von PE wird filtriert und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:1,  $R_F$  = 0.21) gereinigt.

Ausbeute: 0.38 g (1.8 mmol, 99 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 0.09 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 7.00 (dd,  $J_{5\text{-H}/6\text{-H}}$  = 4.8 Hz,  $J_{5\text{-H}/4\text{-H}}$  = 7.7 Hz, 1H, 5-H); 7.60 (dd,  $J_{4\text{-H}/6\text{-H}}$  = 1.9 Hz,  $J_{4\text{-H}/5\text{-H}}$  = 7.7 Hz, 1H, 4-H); 8.13 (dd,  $J_{6\text{-H}/4\text{-H}}$  = 1.9 Hz,  $J_{6\text{-H}/5\text{-H}}$  = 4.8 Hz, 1H, 6-H)

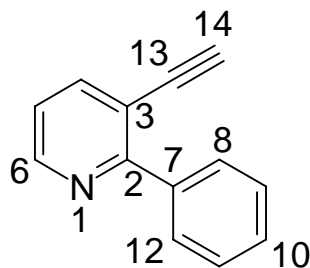
Die Substanz ist literaturbekannt [58].



### 3.2.59 2-Phenyl-3-ethinyl-pyridin (**174**) - Versuch 59

Aus 3.6 g (22.9 mmol) Brombenzol in 22 ml THF und 0.55 g (22.6 mmol) Magnesiumspänen wird eine Phenylmagnesiumbromid-Lösung hergestellt. Zu dieser Lösung werden 2.37 g (11.3 mmol) **173** und 233 mg (0.43 mmol) Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> gegeben, 5 h unter Rückfluß erhitzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Danach wird ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugesetzt und extraktiv zwischen H<sub>2</sub>O und Et<sub>2</sub>O verteilt. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = 0.24) gereinigt. Die noch leicht verunreinigte Substanz wird in 17 ml THF gelöst und mit 3 ml einer 1.1-molaren Lösung von TBAF in THF (3.3 mmol TBAF) sowie 2 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Es wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt, mit H<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet eingedampft und durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = 0.21) gereinigt. Es wird ein rötliches Öl erhalten. In einem anderen Versuch fällt die Substanz als farbloser Feststoff (Schmp.: 72 °C) an.

Ausbeute: 0.49 g (2.7 mmol, 24 %)



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 3.15 (s, 1H, 14-H); 7.13 (dd, *J*<sub>5-H / 6-H</sub> = 4.8 Hz, *J*<sub>5-H / 4-H</sub> = 7.8 Hz, 1H, 5-H); 7.34-7.40 (m, 3H, Phenyl-H); 7.82 (dd, *J*<sub>4-H / 5-H</sub> = 7.8 Hz, *J*<sub>4-H / 6-H</sub> = 1.8 Hz, 1H, 4-H); 7.85-7.87 (m, 2H, Phenyl-H), 8.57 (dd, *J*<sub>6-H / 5-H</sub> = 4.8 Hz, *J*<sub>6-H / 4-H</sub> = 1.8 Hz, 1H, 6-H)

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 81.3 ("s", C-13); 82.9 (d, C-14); 116.8 (s, C-3); 121.3 (d); 127.9 (d); 128.9 (d); 129.2 (d); 138.9 (s); 141.9 (d); 148.9 (d); 160.2 (s, C-2)

IR (KBr): ν̄ = 3195 cm<sup>-1</sup> (s); 3041 (w); 3024 (w); 2100 (w); 1575 (w); 1556 (w); 1436 (w); 1426 (s), 1382 (w); 1180 (w); 1108 (w); 1014 (w); 802 (m); 744 (s); 696 (s); 624 (w)

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 236 nm (3.67); 242 (3.99); 262 (4.04); 282 (3.89); 310 (2.94); 314 (2.58); 320 (2.09)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 179 (100) [M<sup>+</sup>]; 178 (52) [M<sup>+</sup>-H]

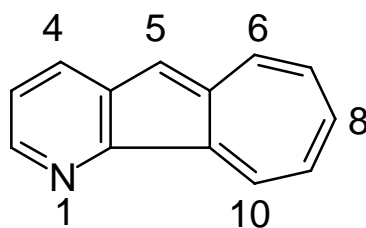
C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N (179.22)

ber.: C: 87.12 H: 5.06 N: 7.82

gef.: C: 86.79 H: 5.15 N: 7.63

### 3.2.60 Pyrolyse von **174** - Versuch 60

Bei einer Ofentemperatur von 820 °C und 0.3 mbar wird 467 mg (2.6 mmol) **174** verdampft (max. Verdampfungstemperatur: 120 °C). Es wird 400 mg Pyrolysat aufgefangen (Massenwiederfindung: 86 %). Es handelt sich um ein Gemisch aus zwei Substanzen, die mittels Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) getrennt werden. Dabei erhält man 400 mg (2.2 mmol, 58 %) einer farblosen Substanz ( $R_F$  = 0.41), die sich durch Vergleich mit einer Referenzsubstanz (DC, <sup>1</sup>H NMR) als Benzo[*h*]chinolin (**175**) erweist. Dazu erhält man 43 mg (0.24 mmol, 9 %) eines tiefblauen Feststoffs ( $R_F$  = 0.16). Die spektroskopischen Daten weisen auf die abgebildete Struktur **176** hin.



Spektroskopische Daten von **176**:

<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 6.82 (dd,  $J$  = 8.4 Hz,  $J$  = 10.8 Hz, 1H, 7-H); 7.05 (dd,  $J$  = 8.3 Hz,  $J$  = 11.1 Hz, 1H, 9-H); 7.11 (s, 1H, 5-H); 7.17-7.24 (m, 1H, 8-H); 7.44 (dd,  $J_{3-H/2-H}$  = 4.7 Hz,  $J_{3-H/4-H}$  = 8.0 Hz, 1H, 3-H); 7.87 (d,  $J_{6-H/7-H}$  = 11.4 Hz, 1H, 6-H); 8.06 (dd,  $J_{4-H/2-H}$  = 1.5 Hz,  $J_{4-H/3-H}$  = 7.9 Hz, 1H, 4-H); 8.70 (dd,  $J_{2-H/4-H}$  = 1.4 Hz,  $J_{2-H/3-H}$  = 4.5 Hz, 1H, 2-H); 8.78-8.81 (m, 1H, 10-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 112.1 (d); 122.6 (d); 124.9 (d); 126.3 (d); 127.7 (d); 131.1 (d); 135.7 (s); 137.0 (d); 137.2 (d); 138.8 (s); 138.9 (s); 143.8 (d, C-2); 147.9 (s, C-10b)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3038  $\text{cm}^{-1}$  (w); 3013 (w); 2990 (w); 2963 (w); 2923 (w); 2853 (w); 1623 (w); 1593 (s); 1571 (w); 1554 (w); 1516 (w); 1481 (m); 1446 (m); 1417 (w); 1389 (s); 1365 (m); 1317 (w); 1285 (m); 1262 (m); 1238 (m); 1209 (m); 1177 (w); 1148 (w); 1143 (w); 1102 (m); 1045 (m); 1033 (m); 1021 (m); 885 (w); 811 (s); 780 (m); 770 (m); 758 (m); 740 (m); 683 (s); 619 (w); 577 (w); 557 (m)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 238 nm (3.95); 242 (4.10); 308 (4.63); 340 (3.64); 346 (3.57); 360 (3.63); 380 (3.70); 386 (3.50); 390 (3.37); 400 (3.55)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 179 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 178 (28) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ]; 152 (18) [ $\text{M}^+ - \text{HCN}$ ]; 151 (16) [ $\text{M}^+ - \text{HCN} - \text{H}$ ]

Schmp.: 80 °C

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$  (179.22)

ber.: 179.0735

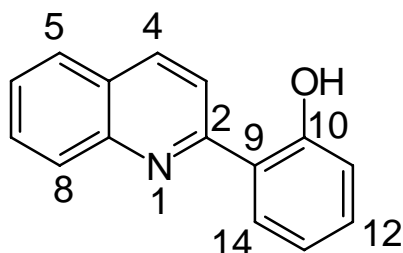
gef.: 179.0732

### 3.2.61 2-(2-Hydroxyphenyl)-chinolin (**183**) - Versuch 61

32 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (51.2 mmol *n*-Butyllithium) wird mit 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt und bei -95 °C mit 9.5 g (50.8 mmol) *o*-Bromanisol in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt und auf -40 °C erwärmt. Dann wird 5.57 g (43.2 mmol) Chinolin in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft und langsam auf 0 °C erwärmt. Es wird hydrolysiert und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 50 ml  $\text{EtOH}$  gelöst und tropfenweise mit 12.12 g (47.8 mmol)  $\text{I}_2$  in 85 ml  $\text{EtOH}$  versetzt und 1 h gerührt. Es wird eingeeengt, mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, eingedampft und durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $R_F$  = 0.69) gereinigt. Das erhaltene noch verunreinigte 2-(2-Methoxyphenyl)-chinolin (7.47 g) wird mit 90 ml 57%iger HI versetzt und 2.5 h unter

Rückfluß erhitzt. Nach Stehen über Nacht wird die Säure größtenteils abdestilliert, mit H<sub>2</sub>O verdünnt und das ausgefallene Salz abfiltriert. Dieses wird mit H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und NaHCO<sub>3</sub> versetzt (pH = 7) versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Toluol, R<sub>F</sub> = 0.44) gereinigt. Es wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.75 g (12.4 mmol, 29 % ab Chinolin)



<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 6.90-6.98 (m, 1H, 13-H); 7.09 (dd, *J*<sub>11-H / 12-H</sub> = 8.3 Hz, *J*<sub>11-H / 13-H</sub> = 1.1 Hz, 1H, 11-H); 7.31-7.40 (m, 1H); 7.47-7.55 (m, 1H); 7.66-7.80 (m, 2H); 7.88-8.02 (m, 3H); 8.21 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H)

<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 117.2 (d); 118.6 (d); 118.7 (d); 118.9 (s, C-9); 126.5 (s, C-4a); 126.7 (d); 126.9 (d); 127.4 (d); 127.5 (d); 130.5 (d); 132.0 (d); 137.6 (d); 144.6 (s, C-8a); 157.9 (s); 161.0 (s)

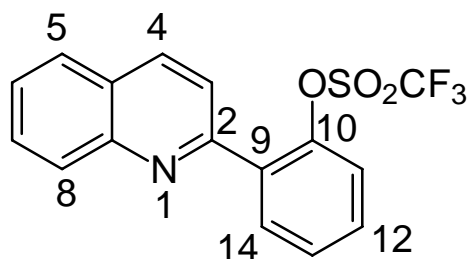
Schmp.: 111 °C (PE/EtOH)

Die Substanz ist literaturbekannt [59].

### 3.2.62 2-(2-Trifluormethylsulfoxyphenyl)-chinolin (**184**) - Versuch 62

2.7 g (12.2 mmol) **183** wird in 35 ml Pyridin gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit 6 ml (10.1 g, 35.7 mmol) Tf<sub>2</sub>O versetzt. Nach 1 h bei 0 °C wird auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht gerührt. Danach wird auf Eiswasser gegossen und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, R<sub>F</sub> = 0.68). Es wird ein beigefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.26 g (12.1 mmol, 99 %)



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.42-7.47 (m, 1H); 7.50-7.57 (m, 2H); 7.57-7.61 (m, 1H); 7.71 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H); 7.74-7.79 (m, 1H); 7.86-7.93 (m, 2H); 8.24 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H); 8.27 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 1H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 118.4 (q,  $J_{\text{C-F}}$  = 320.5 Hz,  $\text{CF}_3$ ); 121.7 (d); 122.4 (d); 127.12 (s); 127.15 (d); 127.5 (d); 128.7 (d); 129.7 (d); 130.1 (d); 130.5 (d); 132.3 (d); 134.1 (s); 136.8 (d); 147.2 (s); 147.9 (s); 153.9 (s)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3089  $\text{cm}^{-1}$  (w); 3069 (w); 3060 (w); 1613 (w); 1600 (m); 1507 (w); 1487 (w); 1463 (w); 1444 (w); 1420 (s); 1401 (w); 1316 (w); 1247 (s); 1221 (s); 1202 (s); 1164 (m); 1145 (s); 1106 (s); 1047 (m); 1039 (w); 948 (w); 901 (s); 869 (m); 863 (m); 856 (m); 830 (s); 776 (s); 768 (s); 759 (s); 728 (m); 670 (w); 622 (s); 591 (s); 570 (m); 563 (w); 551 (w); 513 (m); 479 (w); 446 (w)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 250 nm (4.62); 286 (3.83); 322 (3.70)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 353 (46) [ $\text{M}^+$ ]; 220 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_2$ ]

Schmp.: 87 °C

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}$  (353.32)

ber.: C: 54.39 H: 2.85 N: 3.96 S: 9.07

gef.: C: 53.64 H: 2.81 N: 3.89 S: 9.23

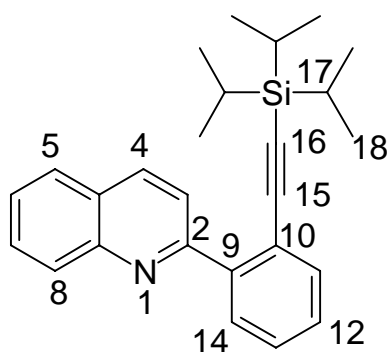
ber.: 353.0333

gef.: 353.0329  $\pm$  2 ppm

### 3.2.63 2-(2-Triisopropylsilylphenyl)-chinolin (**185**) - Versuch 63

0.97 g (2.7 mmol) **184** in 10 ml DMF wird mit 2 ml  $\text{NEt}_3$ , 1 ml TiPS-Acetylen und 69 mg (0.1 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  versetzt und 14 h auf 90 °C erhitzt. Nach Zusatz von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wird ausgeschüttelt, die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $R_F = 0.38$ ) gereinigt. Es wird ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.97 g (2.5 mmol, 92 %)



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 0.98$  (s, 21H,  $\text{Si}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ); 7.32-7.55 (m, 3H); 7.62-7.74 (m, 2H); 7.79-7.86 (m, 2H); 8.03-8.21 (m, 3H)

$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 11.2$  (d, C-17); 18.5 (q, C-18); 95.0 (s, C-16); 106.0 (s, C-15); 122.1 (s); 122.7 (d); 126.4 (d); 127.2 (s); 127.4 (d); 128.4 (d); 128.7 (d); 129.4 (d); 129.7 (d); 129.8 (d); 134.0 (d); 135.4 (d); 142.8 (s); 148.1 (s); 158.3 (s)

IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3062$   $\text{cm}^{-1}$  (w); 3040 (w); 2957 (s); 2943 (s); 2891 (m); 2865 (s); 2153 (m); 1619 (w); 1598 (m); 1569 (w); 1554 (w); 1505 (m); 1483 (m); 1463 (m); 1444 (w); 1423 (m); 1383 (w); 1316 (w); 1293 (w); 1241 (w); 1210 (w); 1125 (w); 1073 (w); 1062 (w); 1031 (w); 1017 (w); 996 (w); 883 (m); 832 (m); 822 (s); 773 (m); 763 (s); 740 (w); 693 (m); 677 (s); 661 (s); 639 (s); 626 (m); 620 (s)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 236 nm (4.13); 238 (4.23); 246 (4.72); 258 (4.33); 260 (4.30); 270 (4.27); 284 (4.04); 294 (3.97); 314 (3.91); 330 (3.79)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 385 (34) [ $\text{M}^+$ ]; 342 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ]; 228 (92) [ $\text{M}^+ - \text{Si}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ]

C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>NSi (385.62)

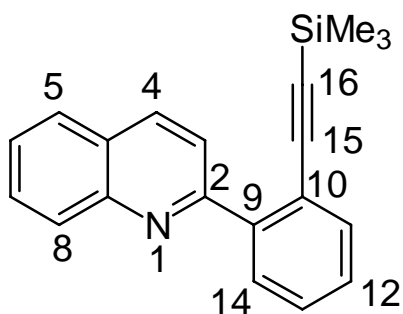
ber.: 385.2226

gef.: 385.2216 ± 2 ppm

### 3.2.64 2-(2-Trimethylsilylethynylphenyl)-chinolin (**186**) - Versuch 64

1.13 g (3.2 mmol) **184**, 0.32 g (0.5 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 ml TMS-Acetylen, 3 ml *i*Pr<sub>2</sub>NH und 1 Spatelspitze CuI werden in 15 ml THF zusammengegeben und unter N<sub>2</sub> 6 d unter Rückfluß erhitzt. Es wird mit Et<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O und NaCl versetzt und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es wird durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = 0.27) gereinigt. Es wird ein beigefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.47 g (1.6 mmol, 49 %)



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 0.12 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 7.39 (td, *J* = 1.4 Hz, *J* = 7.6 Hz, 1H); 7.49 (td, *J* = 1.3 Hz, *J* = 7.7 Hz, 1H); 7.55-7.59 (m, 1H); 7.62-7.64 (m, 1H); 7.72-7.77 (m, 1H); 7.86-7.89 (m, 2H); 8.08 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H); 8.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H); 8.24 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H)

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = -0.3 (q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 98.5 (s, C-16); 104.3 (s, C-15); 121.7 (s); 122.8 (d); 126.6 (d); 127.2 (s); 127.5 (d); 128.6 (d); 129.1 (d); 129.6 (d); 130.1 (d); 133.6 (d); 135.4 (d); 158.0 (s, C-2)

1-CH und 2-C fehlen bzw. sind überlagert

IR (KBr): ν̄ = 3056 cm<sup>-1</sup> (w); 2957 (m); 2927 (w); 2896 (w); 2856 (w); 2153 (m); 1618 (w); 1597 (m); 1503 (m); 1483 (w); 1447 (w); 1425 (m); 1320 (w); 1293 (w); 1250 (s); 1211 (w); 1122 (w); 1062 (w); 1031 (w); 973 (w); 953 (w); 942 (w); 885 (s); 873 (s); 858 (s); 841 (s);

834 (s); 817 (m); 793 (w); 774 (s); 765 (s); 757 (s); 740 (m), 691 (w); 685 (w); 645 (w); 620 (w); 533 (w); 510 (w); 485 (w)

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 236 nm (4.07); 246 (4.73); 258 (4.3); 262 (4.29); 268 (4.26); 284 (4.0); 292 (3.96); 324 (3.85); 340 (3.26)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 301 (8) [ $\text{M}^+$ ]; 228 (100) [ $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$ ]

Schmp.: 93 °C

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NSi}$  (301.46)

ber.: C: 79.68 H: 6.35 N: 4.65

gef.: C: 79.64 H: 6.35 N: 4.36

### 3.2.65 Versuch der Darstellung von **180** aus **185** - Versuch 65

0.84 g (2.2 mmol) **185** in 30 ml THF werden mit 0.25 g (0.8 mmol) TBAF·3  $\text{H}_2\text{O}$  in 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und 2 d bei Raumtemp. gerührt. Da kein Umsatz festzustellen ist, wird 3 ml einer 1.1-molaren Lösung von TBAF in THF (3.3 mmol TBAF) zugegeben und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten, in dem kein terminales Alkin nachzuweisen ist.

### 3.2.66 Versuch der Darstellung von **180** aus **186** - Versuch 66

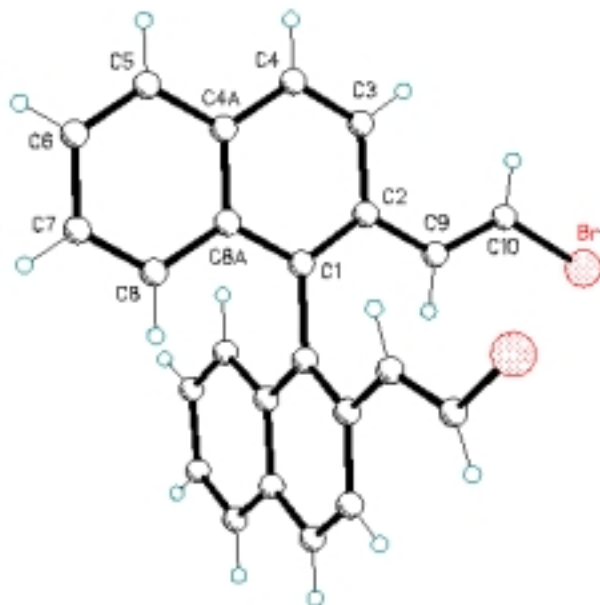
23 mg **186** in 15 ml MeOH wird mit 0.5 ml einer 1.1-molaren Lösung von TBAF in THF versetzt und unter  $\text{N}_2$  über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wird eingedampft und über eine  $\text{SiO}_2$ -Säule filtriert (Laufmittel:  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Es wird ein komplexes Gemisch erhalten, in dem kein terminales Alkin nachweisbar ist.



## 4 Anhang

### 4.1 Röntgenstrukturanalytische Daten

#### 4.1.1 Strukturdaten von **58** :



Bindungslängen (pm) :

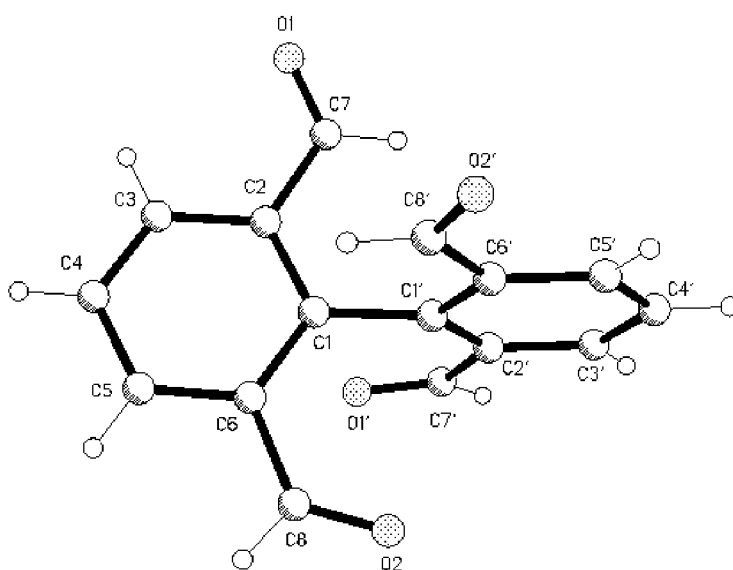
Br-C(10)	188.5(4)	C(1)-C(2)	138.8(5)
C(1)-C(8A)	143.1(5)	C(1)-C(1)#1	149.7(6)
C(2)-C(3)	142.3(5)	C(2)-C(9)	146.5(5)
C(3)-C(4)	135.9(6)	C(4)-C(4A)	141.5(5)
C(4A)-C(5)	141.2(5)	C(4A)-C(8A)	141.8(5)
C(5)-C(6)	136.2(6)	C(6)-C(7)	140.1(6)
C(7)-C(8)	136.8(5)	C(8)-C(8A)	142.0(5)
C(9)-C(10)	131.6(5)		

Bindungswinkel (Grad) :

C(2)-C(1)-C(8A)	120.0(3)	C(2)-C(1)-C(1)#1	120.9(3)
C(8A)-C(1)-C(1)#1	119.1(3)	C(1)-C(2)-C(3)	119.5(3)
C(1)-C(2)-C(9)	120.3(3)	C(3)-C(2)-C(9)	120.2(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.8(4)	C(3)-C(4)-C(4A)	121.5(3)
C(5)-C(4A)-C(4)	122.0(3)	C(5)-C(4A)-C(8A)	119.4(3)
C(4)-C(4A)-C(8A)	118.6(3)	C(6)-C(5)-C(4A)	120.6(3)
C(5)-C(6)-C(7)	120.8(4)	C(8)-C(7)-C(6)	120.0(4)
C(7)-C(8)-C(8A)	121.1(3)	C(4A)-C(8A)-C(8)	118.1(3)
C(4A)-C(8A)-C(1)	119.6(3)	C(8)-C(8A)-C(1)	122.2(3)
C(10)-C(9)-C(2)	124.9(3)	C(9)-C(10)-Br	123.5(3)

Symmetrie-Transformation zur Erzeugung äquivalenter Atome : #1 -x+1/2, y, -z+1/2

#### 4.1.2 Strukturdaten von **63** :



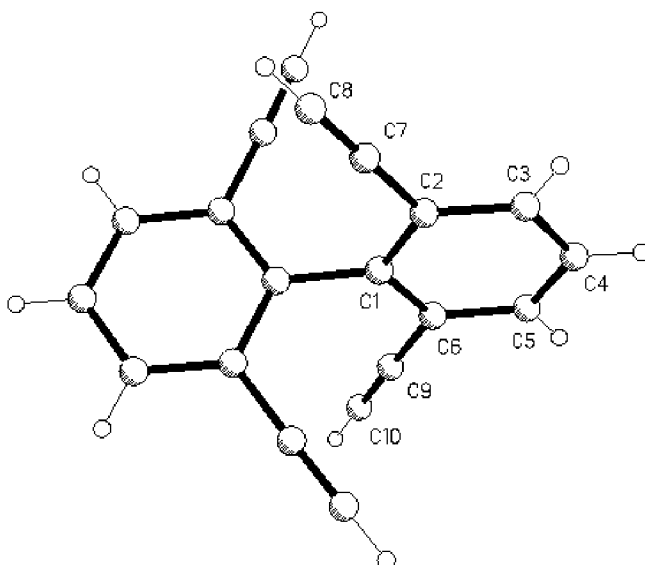
Bindungslängen (pm) :

O(1)-C(7)	120.6(3)	O(2)-C(8)	119.7(3)
C(1)-C(2)	139.8(3)	C(1)-C(6)	140.1(3)
C(1)-C(1')	150.4(3)	C(2)-C(3)	140.4(4)
C(2)-C(7)	147.9(4)	C(3)-C(4)	136.5(4)
C(4)-C(5)	138.4(4)	C(5)-C(6)	138.9(4)
C(6)-C(8)	147.9(4)	O(1')-C(7')	120.3(3)
O(2')-C(8')	120.4(3)	C(1')-C(6')	139.9(3)
C(1')-C(2')	140.4(3)	C(2')-C(3')	138.6(3)
C(2')-C(7')	147.4(3)	C(3')-C(4')	137.9(4)
C(4')-C(5')	137.9(3)	C(5')-C(6')	138.8(3)
C(6')-C(8')	148.3(3)		

Bindungswinkel (Grad) :

C(2)-C(1)-C(6)	118.7(2)	C(2)-C(1)-C(1')	119.6(2)
C(6)-C(1)-C(1')	121.5(2)	C(1)-C(2)-C(3)	119.9(2)
C(1)-C(2)-C(7)	121.5(2)	C(3)-C(2)-C(7)	118.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.9(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.0(3)	C(5)-C(6)-C(1)	120.0(3)
C(5)-C(6)-C(8)	116.9(2)	C(1)-C(6)-C(8)	123.1(2)
O(1)-C(7)-C(2)	124.2(3)	O(2)-C(8)-C(6)	126.7(3)
C(6')-C(1')-C(2')	118.0(2)	C(6')-C(1')-C(1)	119.6(2)
C(2')-C(1')-C(1)	122.3(2)	C(3')-C(2')-C(1')	119.7(2)
C(3')-C(2')-C(7')	117.1(2)	C(1')-C(2')-C(7')	123.2(2)
C(4')-C(3')-C(2')	121.7(2)	C(3')-C(4')-C(5')	119.3(2)
C(4')-C(5')-C(6')	120.1(2)	C(5')-C(6')-C(1')	121.3(2)
C(5')-C(6')-C(8')	118.3(2)	C(1')-C(6')-C(8')	120.4(2)
O(1')-C(7')-C(2')	126.3(2)	O(2')-C(8')-C(6')	125.0(3)

### 4.1.3 Strukturdaten von **66** :



#### Bindungslängen (pm) :

C(1)-C(6)	140.17(15)	C(1)-C(2)	140.48(15)
C(1)-C(1)#1	148.80(19)	C(2)-C(3)	139.83(14)
C(2)-C(7)	143.84(16)	C(3)-C(4)	138.35(18)
C(4)-C(5)	137.51(18)	C(5)-C(6)	139.45(15)
C(6)-C(9)	144.23(16)	C(7)-C(8)	118.58(17)
C(9)-C(10)	118.46(18)	C(1')-C(6')	140.34(15)
C(1')-C(2')	140.59(15)	C(1')-C(1')#2	148.8(2)
C(2')-C(3')	139.54(16)	C(2')-C(7')	143.94(18)
C(3')-C(4')	137.75(19)	C(4')-C(5')	137.91(17)
C(5')-C(6')	139.80(15)	C(6')-C(9')	144.29(15)
C(7')-C(8')	118.1(2)	C(9')-C(10')	118.22(17)

#### Bindungswinkel (Grad) :

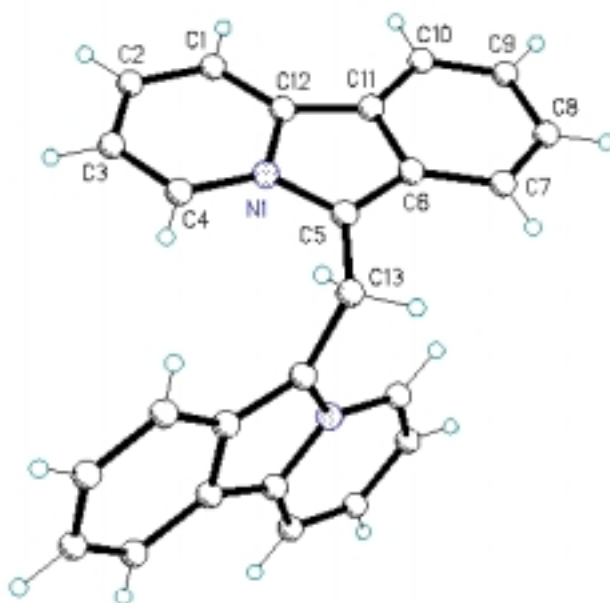
C(6)-C(1)-C(2)	119.11(10)	C(6)-C(1)-C(1)#1	121.18(10)
C(2)-C(1)-C(1)#1	119.68(9)	C(3)-C(2)-C(1)	119.95(10)
C(3)-C(2)-C(7)	120.69(10)	C(1)-C(2)-C(7)	119.35(9)
C(4)-C(3)-C(2)	120.01(11)	C(5)-C(4)-C(3)	120.47(11)
C(4)-C(5)-C(6)	120.52(11)	C(5)-C(6)-C(1)	119.90(11)
C(5)-C(6)-C(9)	120.15(10)	C(1)-C(6)-C(9)	119.95(10)
C(8)-C(7)-C(2)	177.73(13)	C(10)-C(9)-C(6)	178.66(12)
C(6')-C(1')-C(2')	118.70(10)	C(6')-C(1')-C(1')#2	121.32(10)
C(2')-C(1')-C(1')#2	119.96(10)	C(3')-C(2')-C(1')	119.98(11)

C(3')-C(2')-C(7')	119.97(10)	C(1')-C(2')-C(7')	120.04(10)
C(4')-C(3')-C(2')	120.61(11)	C(3')-C(4')-C(5')	120.21(11)
C(4')-C(5')-C(6')	120.28(11)	C(5')-C(6')-C(1')	120.21(10)
C(5')-C(6')-C(9')	118.71(10)	C(1')-C(6')-C(9')	121.07(10)
C(8')-C(7')-C(2')	178.43(14)	C(10')-C(9')-C(6')	176.70(12)

Symmetrie-Transformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome :

#1  $-x+3/2, y, -z+3/2$     #2  $-x+1/2, y, -z+3/2$

#### 4.1.4 Strukturdaten von **118** :



Bindungslängen (pm) :

N(1)-C(5)	137.4(3)	C(6)-C(7)	141.5(4)
N(1)-C(4)	137.9(3)	C(6)-C(11)	142.8(4)
N(1)-C(12)	141.3(3)	C(7)-C(8)	136.1(4)
C(1)-C(2)	136.3(4)	C(8)-C(9)	141.4(5)
C(1)-C(12)	140.2(4)	C(9)-C(10)	136.1(4)
C(2)-C(3)	140.3(5)	C(10)-C(11)	141.6(4)
C(3)-C(4)	136.8(4)	C(11)-C(12)	139.5(4)
C(5)-C(6)	140.1(3)	C(13)-C(5)#1	149.3(4)
C(5)-C(13)	149.3(4)		

Bindungswinkel (Grad) :

C(5)-N(1)-C(4)	128.4(2)	C(7)-C(6)-C(11)	119.6(2)
C(5)-N(1)-C(12)	110.6(2)	C(8)-C(7)-C(6)	118.8(3)
C(4)-N(1)-C(12)	121.0(2)	C(7)-C(8)-C(9)	121.8(3)
C(2)-C(1)-C(12)	120.7(3)	C(10)-C(9)-C(8)	121.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)	119.6(3)	C(9)-C(10)-C(11)	119.0(3)
C(4)-C(3)-C(2)	121.4(3)	C(12)-C(11)-C(10)	132.6(3)
C(3)-C(4)-N(1)	118.9(3)	C(12)-C(11)-C(6)	107.6(2)
N(1)-C(5)-C(6)	106.9(2)	C(10)-C(11)-C(6)	119.8(2)
N(1)-C(5)-C(13)	123.1(2)	C(11)-C(12)-C(1)	135.1(3)
C(6)-C(5)-C(13)	130.0(2)	C(11)-C(12)-N(1)	106.5(2)
C(5)-C(6)-C(7)	132.0(3)	C(1)-C(12)-N(1)	118.3(2)
C(5)-C(6)-C(11)	108.3(2)	C(5)#1-C(13)-C(5)	114.6(3)

Symmetrie-Transformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome :

#1 -x+1, -y, z

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, B. G. Teubner Stuttgart **1995**, S. 219.
- [2] M. Matsuda, H. Matsubara, M. Sato, S. Okamoto, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1996**, 157-158.
- [3] M. Sarobe, J. W. Zwikker, J. D. Snoeijer, U. E. Wiersum, L. W. Jenneskens, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 89-90.
- [4] R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, G. L. McMullen, *Aust. J. Chem.* **1974**, 27, 2393-2402.
- [5] H. Hopf, H. Berger, G. Zimmermann, U. Nüchter, P. G. Jones, I. Dix, *Angew. Chem.* **1997**, 109, Nr. 11, 1236-1238.
- [6] M. Christl, M. Braun, G. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 471-473.
- [7] K. Imamura, D. Hirayama, H. Yoshimura, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2789-2792.
- [8] H. A. Staab, H. Mack, A. Nissen, *Chem. Ber.* **1972** 105, 2310-2319.
- [9] M. Sarobe, R. van Heerbeek, L. W. Jenneskens, J. W. Zwikker, *Liebigs Ann. / Recueil* **1997**, 2499-2503.
- [10] M. Sarobe, L. W. Jenneskens, J. Wesseling, J. D. Snoeijer, J. W. Zwikker, U. E. Wiersum, *Liebigs Ann. / Recueil* **1997**, 1207-1213.
- [11] N. Maigrot, J.-P. Mazaleyrat, *Synthesis* **1985**, 317-320.
- [12] M. E. Jung, K. T. Hogan, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 6199-6202.
- [13] I. Agranat, M. Rabinovitz, W. Shaw, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1936-1941.

- [14] L. T. Scott, A. Necula, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 386-388.
- [15] M. Sarobe, S. Flink, L. W. Jenneskens, B. L. A. van Poecke, J. W. Zwikker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2415-2416.
- [16] J. P. Dirlam, R. B. James, E. V. Shoop, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2197-2199.
- [17] J. Novák., C. A. Salemink, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1983**, 2873-2877.
- [18] M. Sarobe, *Dissertation*, Universität Utrecht **1998**, 106.
- [19] A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455-1458.
- [20] H. O. House, J. A. Hrabie, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 921-929.
- [21] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179-2183.
- [22] L. T. Scott, A. Necula, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1877-1880.
- [23] M. Sarobe, L. W. Jenneskens, J. Wesseling, U. E. Wiersum, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 703-708.
- [24] M. Sarobe, L. W. Jenneskens, J. D. Snoeijer, J. W. Zwikker, U. E. Wiersum, *Liebigs Ann. / Recueil* **1997**, 1207-1213.
- [25] L. T. Scott, N. H. Roelofs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5461-5465.
- [26] M. Sarobe, L. W. Jenneskens, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8247-8250.
- [27] M. Kumada et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958-1969.
- [28] W. Schlenk, R. Ochs, *Chem. Ber.* **1916**, 608-614.
- [29] R. Bonnett, M. B. Hursthouse, S. A. North, J. Trotter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1985**, 293-296.
- [30] S. Kajigaeshi, S. Mori, S. Fujisaki, S. Kanemasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 3547-3551.



- [31] G. Riggio, W. H. Hopff, A. A. Hofmann, P.G. Waser, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 1039-1045.
- [32] E. Wenkert, E. L. Michelotti, C. S. Swindell, M. Tingoli, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4894-4899.
- [33] T. Shimizu, K. Osako, T. Nakata, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2685-2688.
- [34] V. Mouris, R. Waschbüsch, J. Carran, P. Savignac, *Synthesis* **1998**, 271-274.
- [35] R. F. C. Brown, N. Choi, K. J. Coulston, F. W. Eastwood, U. E. Wiersum, L. W. Jenneskens, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4405-4408.
- [36] F. Trécourt, F. Marsais, T. Güngör, G. Quéguiner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 2409-2415.
- [37] P. S. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3811-3816.
- [38] R. Kreher, W. Gerhardt, *Liebigs Ann.* **1981**, 240-247.
- [39] L. T. Scott, G. Reinhardt, N. H. Roelofs, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5886-5887.
- [40] H. J. Bestmann, W. Both, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2926-2930.
- [41] J. A. Pedersen, K. Torssell, *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 3151-3162.
- [42] H. Budziekiewicz, W. Metlesics, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 1125-1126.
- [43] D. H. Reid, W. H. Stafford, J. P. Ward, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1193-1201.
- [44] T. K. Vinod, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5461-5466.
- [45] A. Bax, J. A. Ferretti, N. Nashed, D. M. Jerina, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3029-3034.
- [46] C.-T. Chen, R. Chadha, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 8403-8406.
- [47] N. M. Spijker, A. M. van den Braken-van Leersum, J. Lugtenburg, J. Cornelisse, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 756-758.

- [48] C. Bolm, M. Ewald, M. Felder, G. Schlinghoff, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1169-1190.
- [49] M. Terashima, K.-I. Seki, C. Yoshida, K. Ohkura, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, *33*, 1009-1015.
- [50] G. Timári, G. Hajós, S. Bátori, A. Messmer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 929-932.
- [51] H. Malmberg, M. Nilsson, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3981-3986.
- [52] J. Carran, R. Waschbüsch, A. Marinetti, P. Savignac, *Synthesis* **1996**, 1494-1498.
- [53] W. R. Schleigh, *J. Heterocyclic Chem.* **1970**, 1157-1158.
- [54] K. Ohkura, K.-I. Seki, M. Terashima, Y. Kanaoka, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3433-3436.
- [55] C. F. Koelsch, R. M. Lindquist, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 657-659.
- [56] P. L. Kumler, R. A. Dybas, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 125-131.
- [57] T. Sakamoto, Y. Kondo, H. Yamanaka, *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, *33*, 4764-4768.
- [58] T. Sakamoto, Y. Kondo, R. Watanabe, H. Yamanaka, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 2719-2724.
- [59] J. P. Saxena, W. H. Stafford, W. L. Stafford, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1579-1587.

## **Danksagung**

Für die Unterstützung dieser Arbeit danke ich :

Frau Petra Holba-Schulz (400 MHz-NMR-Spektren).

Frau D. Döhring, Dr. H.-M- Schiebel und Dr. U. Papke (Massenspektren).

Dr. rer. nat. Reiner Rosemann und Dr. L. Witte (GC/MS).

Frau I. Knust (UV/Vis-Spektren).

Frau R. Sabrotzky und Frau K. Kadhim (IR-Spektren).

Frau Dipl.-Chem. Ina Dix (Röntgenstrukturanalyse).

W. Küstermann und H. Schröpfer (glastechnische Arbeiten).

Ich danke allen Mitgliedern des Instituts für Organische Chemie für das angenehme Arbeitsklima.

Bei Prof. Dr. W. Grahn möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats bedanken.

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Christian Doll

geboren am 07.12.1968 in Wolfenbüttel

ledig

### **Schulbildung**

1975 - 1979 Grundschule am Geitelplatz Wolfenbüttel

1979 - 1981 Orientierungsstufe Cranachstraße Wolfenbüttel

1981 - 1988 Theodor-Heuss-Gymnasium Wolfenbüttel

Abschluß :

18.05.1988 Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

### **Wehrdienst**

07/88 - 9/89 Panzeraufklärungsbataillon 1 in Braunschweig

### **Studium**

01.04.1990 - 09.08.1996 Studium der Chemie an der Technischen Universität Braunschweig

Thema der Diplomarbeit: Hochtemperatur-Umlagerungen von Arylacetylenen

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. H. Hopf

seit 8/96 Anfertigung der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Hopf, Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig